Zur Superkontraktion von Keratinfasern und Modellsubstanzen in organischen Medien

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ROLAND ZANDER

aus Giessen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Zur Superkontraktion von Keratinfasern und Modellsubstanzen in organischen Medien

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ROLAND ZANDER

aus Giessen

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am	02.11.1978
Tag der mündlichen Prüfung	17.11.1978
Berichterstatter:	Prof. Dr. G. E B E R T
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Z A H N, Aachen

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1974 bis 1978 am Institut für Polymere im Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. G. Ebert, möchte ich an dieser Stelle herzlich für die stete Förderung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen danken.

Herrn Prof.Dr.-Ing. H. Zahn danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats und für zahlreiche interessante Diskussionsbeiträge zu dieser Arbeit.

Das Deutsche Wollforschungsinstitut an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen sowie die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorliegende Arbeit in dankenswerter Weise großzügig unterstützt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546006_0020

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Darstellung der Substanzen	9
2.1.1.	S-Carbobenzoxy-L-cystein	9
2.1.2.	S-Carbobenzoxy-L-cystein-NCA	9
2.2.	L-Alanin-NCA	10
2.3.	Polymerisation und Copolymerisation	10
2.3.1.	Polymerisation in Substanz	10
2.3.2.	Polymerisation in Lösung	11
3.	Ergebnisse und Diskussion	18
3.1.	Aminosäureanalyse der Polymeren	18
3.2.	Homo- und Copolymere in Lösung	19
3.2.1.	Ultrazentrifugation	19
3.2.2.	Viskosimetrische Messungen	19
3.3.	Grundlagen zur Herstellung von Folien und Fasern	23
3.4.	Messungen an Folien und Fasern	25
3.4.1.	Röntgen-Analysen	25
3.4.2.	Thermomechanische Analyse	29
3.4.3.	Kontraktionsmessungen	30
3.5.	Messungen an Keratinfasern	35
3.5.1.	Thermomechanische Analyse von Wollfasern	35
3.5.2.	Differentialthermoanalyse von Wollfasern	38
3.5.3.	Kontraktionsmessungen an Wollfasern	38
3.5.4.	Kontraktionsmessungen an Kid-Mohair-Fasern	54
3.5.5.	Kontraktionsmessungen an Humanhaaren	56
3.5.6.	Kontraktionsmessungen an Roßhaaren	66

		Seite
3.6.	Aminosäureanalyse von Keratinfasern	73
4.	Zusammenfassung	75
5.	Experimenteller Teil	80
5.1.	Darstellung der Substanzen	80
5.1.1.	Reinigung der Lösungsmittel zur NCA-Darstellung	80
5.1.2.	Darstellung und Reinigung der Reagenzien zur NCA-Herstellung	81
5.1.3.	Trocknung der Geräte	82
5.1.4.	Darstellung der NCA	82
5.1.5.	Polymerisation	85
5.1.6.	Herstellung von Folien und Fasern	86
5.1.6.1.	Herstellung der Folien	86
5.1.6.2.	Herstellung der Fasern	87
5.2.	Messungen	93
5.2.1.	Ultrazentrifugation	93
5.2.2.	Viskosimetrische Messungen	93
5.2.3.	Röntgen-Analysen	94
5.2.4.	Thermomechanische Analyse	95
5.2.5.	Differentialthermoanalyse	95
5.2.6.	Kontraktionsmessungen	95
5.2.7.	Aminosäureanalysen	96
5.2.8.	Bestimmung freier SH-Gruppen in Keratinfasern	98
5.2.9.	Bestimmung des Disulfidgehalts der Keratinfasern	99
6.	Literaturverzeichnis	101

Abkürzungsverzeichnis

Ala	Alanin
Arg	Arginin
AR-Glas	Natron-Kalk-Silikatglas
Asp	Asparaginsäure
Cbo-	Carbobenzoxy-
CD	Circular Dichroismus
Copol 90:10	Copolymeres mit 90 Mol % L-Alanin und 10 Mol % S-Cbo-L-cystein
Cys	Cystin
DCE	Dichloressigsäure
DK	Dielektrizitätskonstante
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differentialthermoanalyse
FA	Formamid
Glu	Glutaminsäure
Gly	Glycin
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropanol-2
HH	Humanhaar
His	Histidin
Ile	Isoleucin
Leu	Leucin
LM	Lösungsmittel
Lsg	Lösung
Lys	Lysin
Met	Methionin
MFA	N,N-Dimethylformamid
NCA	N-Carboxy-anhydrid
NMR	Magnetische Kernresonanz
ORD	Optische Rotationsdispersion
Phe	Phenylalanin

PLA	Poly-L-alanin
Pro	Prolin
RH	Roßhaar
Ser	Serin
TFÄ	2,2,2-Trifluoräthanol
THF	Tetrahydrofuran
Thr	Threonin
TMA	Thermomechanische Analyse
T_S	Schrumpfungstemperatur
Tyr	Tyrosin
Val	Valin

1. Einleitung

Unter den Faserproteinen stellen die Keratinfasern eine eigene Gruppe dar, die sich insbesondere aufgrund ihres hohen Cystingehalts durch ihre Stabilität gegenüber chemischen, physikalischen und biologischen Einflüssen auszeichnet. Nicht zuletzt aus diesem Grund finden sie in der Natur eine weite Verbreitung als Schutzsubstanzen, wie sie z.B. Nägel, Hufe, Vogelfedern, tierische und menschliche Haare darstellen.

Aufgrund von Röntgenanalysen (1-7) lassen sich die Keratine in zwei Gruppen unterteilen, wobei zwischen den α-Keratinen (z.B. Horn, Wolle und tierische Haare) und den β-Keratinen (z.B. verstreckte Wolle und Vogelfedern) unterschieden wird. Gemeinsam ist beiden Gruppen das Polypeptidkettengerüst mit dem Strukturelement $-(\text{NH} - \text{CHR} - \text{CO})-$, wobei die jeweilige Konformation von der Größe und der chemischen Natur der Seitenkette (-R) mitbestimmt wird. Bei den β-Keratinen sind diese Polypeptidketten gestreckt, d.h. sie liegen in der sogenannten β-Faltblattstruktur vor, bei der die einzelnen Ketten durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten $-\text{CO}\cdots\text{HN}-$ Gruppen miteinander verknüpft sind.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Keratinfasern liegen in den geordneten Bereichen die Polypeptidketten in der sogenannten α-helicalen Konformation vor. Aufgrund der fundamentalen Untersuchungen von PAULING und COREY (8,9) wird die α-Helix dadurch gekennzeichnet, daß die Polypeptidketten schraubenförmig angeordnet sind, wobei auf jede Schraubenwindung 3,6 Aminosäuren kommen. Stabilisiert wird diese Helix durch intrachenare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den $-\text{CO}\cdots\text{HN}-$ Gruppen paralell zur Schraubenachse, die Seitenketten stehen hierzu senkrecht. In Abb. 1 ist das Modell der α-Helix dargestellt:

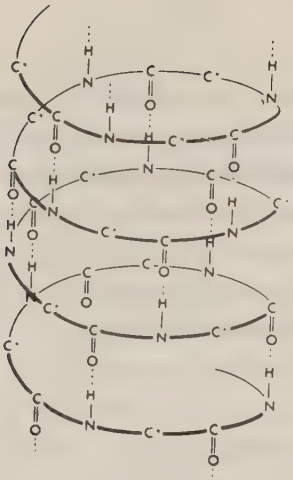


Abb. 1: Modell der α-Helix nach (10)

Konformationsumwandlungen lassen sich z.B. dadurch erreichen, daß sich durch Dehnung die α-Helix entfaltet und in die β-Faltblattstruktur übergeht, wie Röntgenuntersuchungen von ASTBURY und WOODS (2) zeigten.
Da der morphologische Aufbau der hier untersuchten Keratinfasern äußerst kompliziert ist, soll dieser am Beispiel von Wolle gezeigt werden.

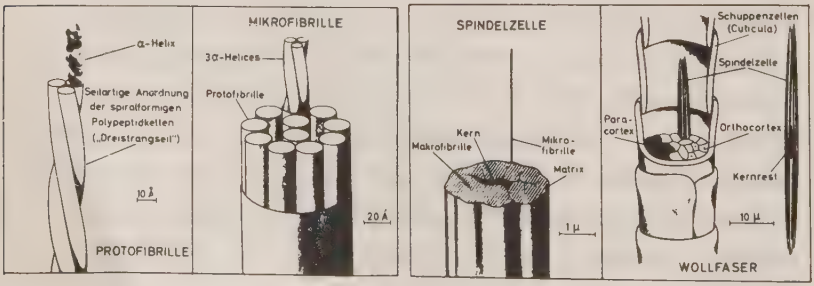


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer Wollfaser nach (11)

Den kleinsten Baustein bilden die α -helicalen Peptidketten, von denen wahrscheinlich drei schraubenförmig miteinander verdrillt sind und die sogenannten Protofibrillen bilden. Elf dieser Protofibrillen bilden nach dem Modell von FILSHIE und ROGERS (12) eine Mikrofibrille (Ø ca. 75 Å), bei der neun der Protofibrillen kreisförmig angeordnet sind und sich zwei im Innern des Kreises befinden. Dieses Modell der Mikrofibrille ist aber in jüngster Zeit wieder umstritten. Der Querschnitt einer Mikrofibrille ist in der schematischen Darstellung eines Ausschnitts von einer Makrofibrille in der Abb. 3 gezeigt:

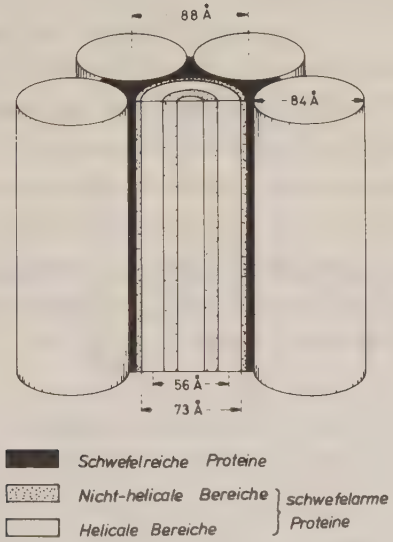


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer Makrofibrille nach (13)

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die helicalen Bereiche aus Proteinen mit niedrigem Schwefelgehalt bestehen. Sie bilden ein zylinderförmiges Gerüst (9 Protofibrillen) mit einem zentralen Kern (2 Protofibrillen). Zwischen helicalem Gerüst und Kern

befindet sich vermutlich eine nicht helicale Zone aus Proteinen, die ebenfalls nur wenig Schwefel enthalten. Das nächst höhere Strukturelement bildet die Makrofibrille, die aus vielen Mikrofibrillen besteht. Die einzelnen Mikrofibrillen sind hierbei, wie die Abb. 3 oben zeigt, in eine Matrix eingebettet, die aus Proteinen mit einem hohen Schwefelgehalt besteht, aber nur wenig geordnete Struktur aufweist. Diese Makrofibrillen bilden schließlich die Cortex- oder Spindelzellen (ca. 100μ Länge, 3-5μ Durchmesser). Grundlegende Untersuchungen hierzu wurden von ZAHN (14-17), FARRANT (18) sowie von ROGERS (19) durchgeführt. Diese Cortex- oder Spindelzellen bilden ihrerseits wiederum den Faserstamm oder Cortex genannt. Durch Untersuchungen von HORIO und KONDO (20) konnte gezeigt werden, daß der Cortex nicht einheitlich aufgebaut ist, sondern aus zwei verschieden anfärbbaren Hälften besteht, die von MERCER (21) als Orthocortex und Paracortex bezeichnet wurden, wobei der Paracortex schwefelreicher als der Orthocortex ist. Über die geometrische Verteilung von Ortho- und Paracortex lassen sich die einzelnen Keratinfasern unterscheiden. So weist z.B. Merinowolle eine bilaterale Anordnung auf, wo hingegen bei Lincolnwolle, Roß- und Humanhaar ein Kern aus orthoähnlichen Zellen von paraähnlichen Zellen ringförmig umgeben ist.

Der Faserstamm ist nun noch von einer Schuppenschicht (Cuticula) umgeben, wobei ein sogenannter Zellmembrankomplex sich zwischen Cortex und Cuticula sowie zwischen den Cortexzellen befindet. Die einzelnen Cuticulazellen, die sich zu etwa 1/3 überlappen und sogar ineinander verhakt sind, bestehen ihrerseits wiederum aus drei Komponenten, der Endocuticula als innerste Schicht, gefolgt von der Exocuticula, worauf die Epicuticula sich anschließt, die etwa 100 Å dick ist und besonders stark diffusionshemmend wirkt. Bei Human- und Roßhaaren ist diese Cuticula mit bis zu zehn Schichten übereinander besonders stark ausgeprägt.

Die Konformation und die Stabilität der Keratinfasern wird nun durch verschiedenartige Wechselwirkungen beeinflußt bzw. stabilisiert, die in der Abb. 4 zusammengefaßt sind:

1. Wasserstoffbrücken des Carbonamid-Gerüsts
   a) intrachenar (α-Helix)
   b) interchenar (β-Faltblatt, Kollagenhelix)
2. Wasserstoffbrücken zwischen Seitenketten
3. Salzbrücken, z.B. $-COO^{-}{}^{+}H_3N-$
4. polare Wechselwirkungen
5. Dispersions-Wechselwirkungen, z.B. -R R-
6. hydrophobe Wechselwirkungen
7. sterische Faktoren
8. kovalente Vernetzungen, z.B. -S-S-

Abb. 4: Wechselwirkungsmöglichkeiten zur Konformationsstabilisierung in Proteinen

Von den in Abb. 4 gezeigten Wechselwirkungsmöglichkeiten kommt der kovalenten Vernetzung durch Cystinbrücken zweifellos eine sehr große Bedeutung zu, da sich die untersuchten, nativen Keratinfasern durch einen besonders hohen Cystingehalt (9-18 %) auszeichnen, welche die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Fasern entscheidend mitbestimmen. Diese Eigenschaften werden desweiteren beeinflußt von dem relativ hohen Anteil an polaren und ionogenen Seitengruppen der α-Keratinfasern, wo hingegen der Anteil an kurzkettigen Seitenketten mit etwa 20 % verhältnismäßig gering ist. Desweiteren sei noch auf die Bedeutung der freien SH-Gruppen in den Keratinfasern hingewiesen, die z.B.

durch einen Thiol-Disulfidaustausch die große Dehnbarkeit der Fasern ermöglicht (22,23).

Wird diese natürliche Ordnung der Fasern durch äußere Einwirkungen aufgehoben, so bezeichnet man diese Ordnungs-Umwandlung auch als Denaturierung, wobei der nativen Konformation der Faser der Zustand höherer Ordnung entspricht. Um diesen Umwandlungsprozess verfolgen zu können, sind die Möglichkeiten an Meßmethoden bei den weitgehend unlöslichen Keratinfasern begrenzt, da hier die Untersuchungsmöglichkeiten in Lösung wie z.B. Viskositätsmessungen, Lichtstreuung oder optische Messungen (ORD, CD) ausscheiden. Die Konformationsumwandlung unlöslicher Proben kann gemessen werden durch Messung der Faserdoppelbrechung, durch kalorische Messungen, Röntgenanalysen sowie durch Kontraktionsmessungen, z.B. Messung der sogenannten Superkontraktion der Keratinfasern.

Der Begriff der Superkontraktion geht auf Untersuchungen von ASTBURY und WOODS (2) aus dem Jahr 1933 zurück, die fanden, daß sich gedehnte Wollfasern nach kurzzeitiger Behandlung mit Wasserdampf (< 3 min) beim Entspannen unter ihre Ausgangslänge zusammenziehen. Diese Eigenschaft bezeichneten sie als Superkontraktion. In der Folgezeit wurde dieser Begriff dann auf jede Kontraktion von Keratinfasern erweitert, die durch verschiedene Behandlung, auch ohne vorhergehende Dehnung der Faser, auftritt. Der so zu verstehende Begriff der Superkontraktion stellt also einen phänomenologischen Oberbegriff dar, der komplexe Vorgänge, ob chemischer oder physikalischer Natur, umfaßt.

So fand ZAHN (24), daß Keratinfasern auch ohne vorherige Dehnung eine Superkontraktion zeigen, wenn sie in Wasser auf etwa 130 ^{o}C erhitzt werden, ebenso wie durch Erhitzen in Formamid (25). ALEXANDER (26,27) fand 1951, daß die Schrumpfungstemperatur (= T_S-Wert) der Keratinfasern in konzentrierten LiBr-Lösungen beträchtlich erniedrigt wird. HALY und FEUGHELMAN (28)

bemerkten, daß die Kontraktion in LiBr-Lösungen (>6 molar) in einem 2-Stufen-Prozess abläuft. Die erste Stufe, die bei 20 °C einsetzt und einen Betrag von 20-25 % erreicht, ist durch Auswaschen der Faser mit Wasser reversibel, hingegen ist die zweite Kontraktionsstufe ab 40 °C mit einem Betrag von nochmals ca. 20 % irreversibel. Das Röntgendiagramm geht hierbei von typisch α-helicaler Struktur in ein Diagramm einer ungeordneten, amorphen Struktur über (29). CREWTHER und DOWLING (30,31) erkannten, daß auch andere Alkali- und Erdalkalisalzlösungen eine superkontrahierende Wirkung aufweisen. HARRISON (32) sowie ELÖD und ZAHN (25, 33) zeigten ferner, daß die Fasern im superkontrahierten Zustand gummielastisch werden und einen negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

EBERT und WENDORFF (34-37) führten im weiteren Superkontraktionsmessungen in zahlreichen Salz- und Tensidlösungen durch. Sie fanden bei ihren Untersuchungen, daß Anionen einen dominanten Einfluß in Bezug auf die Schrumpfungstemperatur der Keratinfasern haben. Anionen, die gegenüber der Wasserstruktur strukturbrechend wirken (z.B. J^-, SCN^-), bewirken eine Erniedrigung der Schrumpfungstemperatur T_S, strukturbildende Ionen (z.B. SO_4^{2-}) hingegen erhöhen die Schrumpfungstemperatur gegenüber der von Wasser. Auch Tensidlösungen (38) erniedrigen die T_S-Werte, wobei diese um so niedriger liegen, je länger die apolare Tensidkette ist. Aufgrund dieser Messungen konnte gezeigt werden, daß durch Wasser nicht nur polare Faserbereiche solvatisiert werden, sondern daß Wasser auch die Ausbildung hydrophober Wechselwirkungen begünstigt, die einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Faserstabilität liefern.

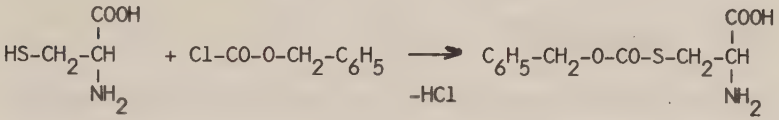
Ausgehend von diesen Untersuchungen und Ergebnissen ergab sich nun die Frage, wie sich das Kontraktionsverhalten von Keratinfasern darstellt, wenn das Lösungsmittel Wasser durch organische Lösungsmittel ersetzt wird. Insbesondere sollte untersucht werden,

wie Alkohole im Vergleich zu Wasser das Kontraktionsverhalten beeinflussen. Desweiteren sollte gezeigt werden, in wieweit der Cystingehalt der untersuchten Keratinfasern auf deren Kontraktionsverhalten in dem jeweiligen Lösungsmittel sich auswirkt. Da die Superkontraktion von Keratinfasern einen sehr komplexen Vorgang darstellt, der nicht nur von einer Vielzahl von chemischen und physikalischen Einwirkungen, sondern auch von der Morphologie der Faser beeinflußt wird, sollten desweiteren vergleichende Untersuchungen an Modellsubstanzen durchgeführt werden. Hierzu wurden die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Fasern aus Poly-α-aminosäuren synthetisiert. Fasern aus Poly-α-aminosäuren eignen sich deshalb sehr gut als Modellsubstanzen, da sie zum einen das gleiche Polypeptidgerüst wie die Keratinfasern aufweisen. Zum anderen können aus Reaktionen mit der jeweiligen Seitenkette des Polymeren Analogieschlüsse zu dem Verhalten der gleichen Seitenkette in den Keratinfasern gezogen werden.

2. Darstellung der Substanzen

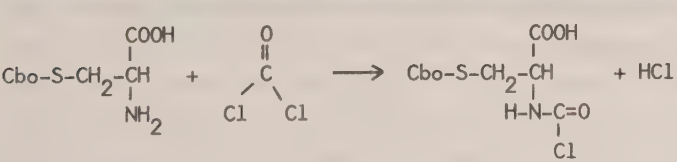
2.1.1. S-Carbobenzoxy-L-cystein

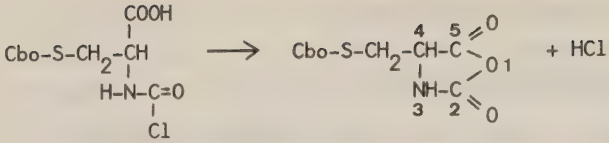
Nach der Vorschrift von T.KOMAI und J.NOGUCHI (39) wird das S-Carbobenzoxy-L-cystein durch Umsetzung von L-Cysteinhydrochloridmonohydrat mit Chlorameisensäurebenzylester in wässriger Lösung hergestellt, wobei entstehendes HCl mit $NaHCO_3$ neutralisiert wird.



2.1.2. S-Carbobenzoxy-L-cystein-NCA

N-Carbobenzoxy-anhydride (NCA) von α-Aminosäuren, deren einfachster Vertreter das Glycin-NCA (Oxazolidin-2,5-dion) darstellt und das zuerst von LEUCHS (40) hergestellt wurde, werden heute im allgemeinen nach der von FUCHS (41) entwickelten Synthese dargestellt. Bei dieser Methode wird die jeweilige Aminosäure mit Phosgen umgesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß reaktive Gruppen in der Seitenkette der Aminosäure zuvor durch geeignete Schutzgruppen blockiert werden müssen. Im ersten Reaktionsschritt greift dann Phosgen die Aminogruppe elektrophil unter HCl-Eliminierung an. Es entsteht ein instabiles Zwischenprodukt, das sich unter Abspaltung eines weiteren HCl-Moleküls und Ringschluß in das NCA der α-Aminosäure umlagert. Das Reaktionsschema wird im folgenden gezeigt:

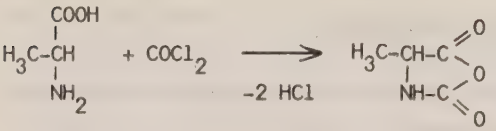




In reiner Form sind die NCA farblos und kristallin, sie zersetzen sich beim Schmelzpunkt. Desweiteren sind sie gegenüber Wasser, Alkohol und Basen aller Art sehr empfindlich in bezug auf sofortige Polymerisation unter CO_2-Abspaltung.

2.2. L-Alanin-NCA

Das L-Alanin-NCA wurde ebenfalls nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt.

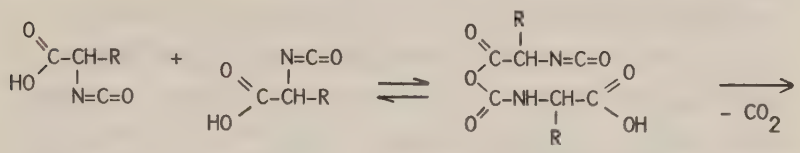


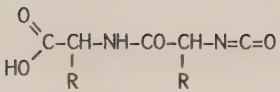
2.3. Polymerisation und Copolymerisation

2.3.1. Polymerisation in Substanz

Die Polymerisation von α-Aminosäure-NCA kann sowohl in Substanz als auch in Lösung erfolgen. Es zeigte sich jedoch, daß die Substanzpolymerisation, die schon von LEUCHS beobachtet und von SELA und KATCHALSKI (42,43) näher untersucht wurde, nur zu niedrigen Polymerisationsgraden führte. Desweiteren besteht über den Reaktionsmechanismus noch Unklarheit, zu dem von SZWARC (44) folgender Ablauf erwogen wird: Über Isomerisierung des NCA zum analogen Isocyanat

wird durch Verknüpfung mit einem zweiten Isocyanatmolekül unter anschließender Decarboxylierung eine Peptidbindung hergestellt:





Über die endständige Isocyanatgruppe ist somit Kettenwachstum zum Polypeptid bzw. durch Hydrolyse Kettenabbruch möglich.

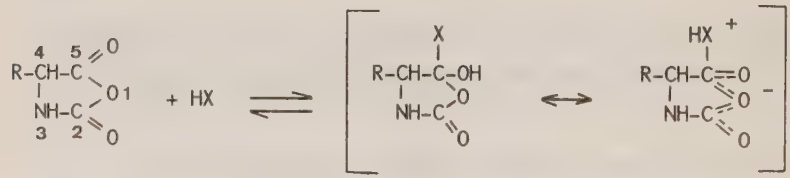
2.3.2. Polymerisation in Lösung

Die Polymerisation und Copolymerisation der in dieser Arbeit verwendeten α-Aminosäuren L-Alanin und S-Cbo-L-cystein erfolgte nach dem von NOGUCHI, TOKURA und NISHI (45) angegebenen Verfahren der anscheinend katalysatorfreien, thermischen Polymerisation, deren Mechanismus bis heute jedoch noch nicht geklärt ist. Trotz sorgfältiger Trocknung des Lösungsmittels und der NCA sowie der verwendeten Glasgeräte kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß reaktive Verunreinigungen wie z.B. restliche Wasserspuren oder Alkali aus der Glaswand derPolymerisationsgefäße im System vorhanden sind und die Polymerisation initiieren. Aus diesem Grund sind nachfolgend verschie-

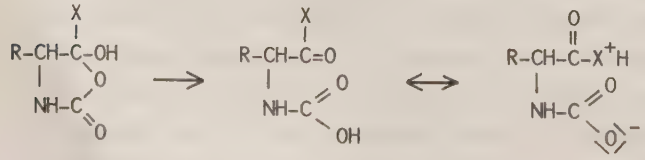
dene Reaktionsschemata angeführt, nach denen die Polymerisation von NCA-Molekülen in Abhängigkeit des verwendeten Initiators abläuft.

a. Initiierung durch Basen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak, primäre und sekundäre Amine

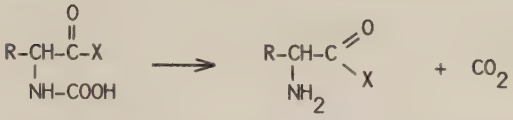
LEUCHS (40) beobachtete die Bildung eines Polymerprodukts durch Umsetzung von Glycin-NCA mit kleinen Wassermengen, deren Einfluß von WESSELY (46) näher untersucht wurde. In der Folgezeit wurde dann der Mechanismus der Initiierung mit Basen an verschiedenen Systemen von mehreren Autoren wie WALEY und WATSON (47), BAILEY (48), BALLARD und BAMFORD (49) bzw. HEYNS et al. (50,51) untersucht und beschrieben. Danach kann man heute folgenden Reaktionsmechanismus als gesichert annehmen:
In der Startreaktion greift die nucleophile Base HX das Kohlenstoffatom C_5 an,



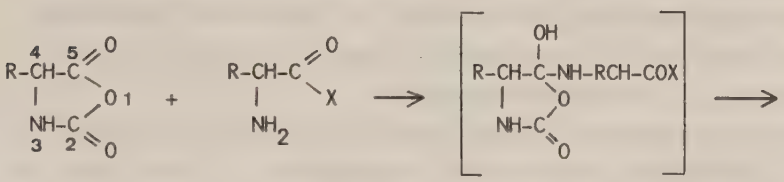
wobei ein instabiles Zwischenprodukt entsteht, das aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie des Additionsschrittes als Zwitterion formuliert wird (52). Dieses Zwischenprodukt geht dann unter Ringöffnung in die relativ instabile Carbaminsäure über,

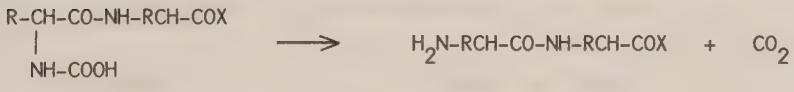


die von BAILEY (48) isoliert wurde. Diese Carbaminsäure lagert sich ihrerseits unter Decarboxylierung in ein Aminosäurederivat um,

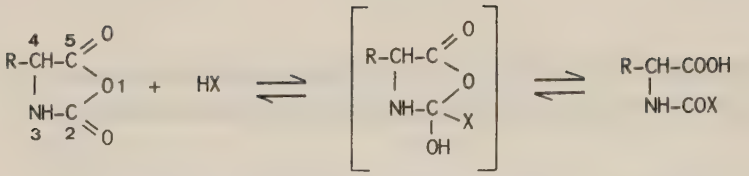


das nun wiederum in der Lage ist, mit einem weiteren NCA-Molekül in analoger Weise zum Peptid zu reagieren:





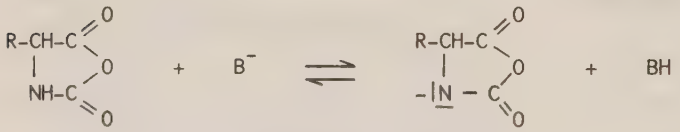
Dieses Peptid kann nun mit weiteren NCA-Molekülen das Kettenwachstum fortsetzen. Durch Isotopenmarkierung mit C^{13} konnte nachgewiesen werden (50,51), daß bei der Decarboxylierung das Kohlenstoffatom C_2 des NCA-Moleküls beteiligt ist, so daß bei einer Polymerisationsreaktion die nucleophile Base HX das Kohlenstoffatom C_5 des NCA-Moleküls angreifen muß.
Greift aber die Base HX das Kohlenstoffatom C_2 an, so führt die Reaktion zu Harnstoffderivaten, die ihrerseits nicht weiter mit NCA-Molekülen reagieren können und die Kette somit abbricht (53):



X = NH_2, NHR, NR_1R_2, OH, OR

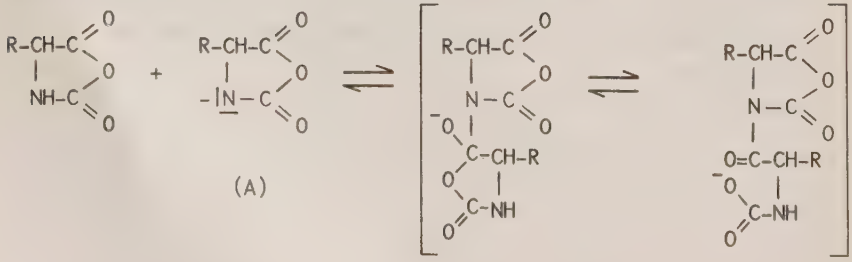
b. Initiierung mit tertiären Aminen sowie starken Basen

Wird die Polymerisation mit tertiären Aminen oder starken Basen wie z.B. Alkoholaten (B^-) gestartet, so ergibt sich nach BAMFORD und BLOCK (52,54) ein zu dem zuvor gezeigten, prinzipiell unterschiedliches Reaktionsschema:
Durch die Base wird im ersten Reaktionsschritt vom Stickstoffatom des NCA-Moleküls das Proton abgespalten.

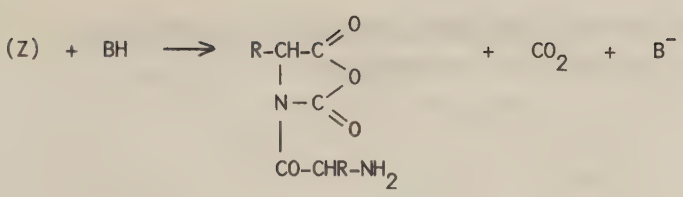


(A)

Das so entstandene Amidion (A) kann nun mit einem weiteren NCA-Molekül über einen Angriff auf das Kohlenstoffatom C_5 des Rings unter Bildung eines Zwischenproduktes (Z) reagieren, das sich seinerseits unter Reprotonisierung und CO_2-Abspaltung in (E) umlagert.

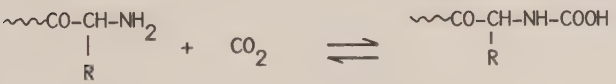


(Z)

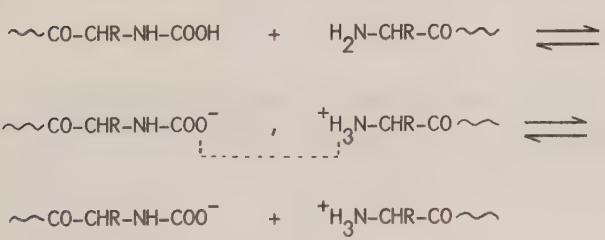


(E)

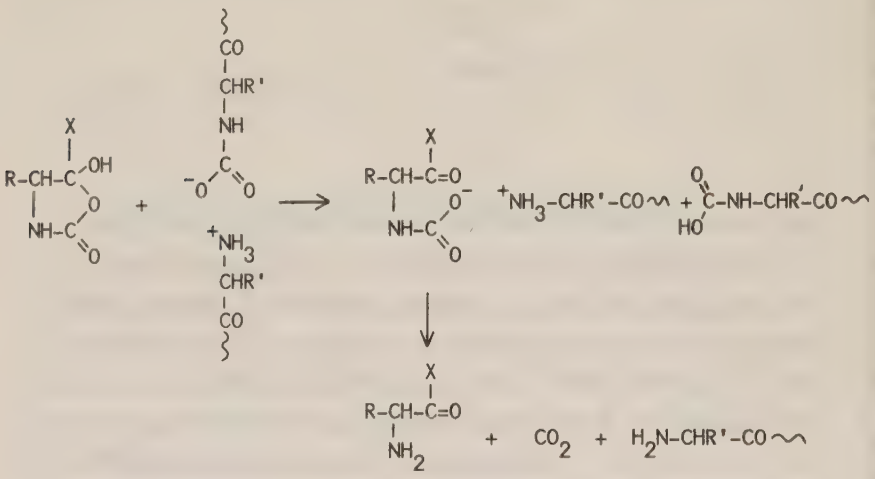
Das Kettenwachstum ist nun durch mehrere Möglichkeiten gewährleistet: Das entstandene Produkt (E) kann mit einem NCA-Molekül, mit einem Amidion (A), und zwei Moleküle (E) können durch Kombination miteinander reagieren. Desweiteren ist über die Base B^- erneuter Start in der gezeigten Weise möglich.
Auch das bei den Polymerisationsreaktionen entstehende CO_2 kann den Reaktionsablauf beschleunigen. Untersuchungen von FRANKEL und KATCHALSKI (55) zeigten, daß CO_2 reversibel mit Aminosäuren und ihren Derivaten zu Carbaminsäuren reagieren kann:



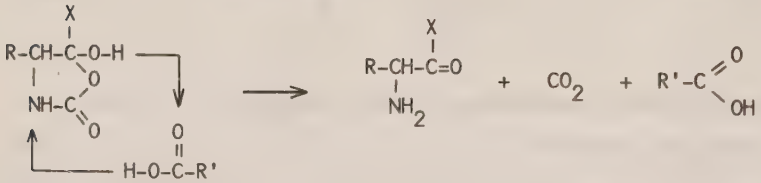
Die so gebildete Carbaminsäure ist nach FAURHOLT (56) befähigt, mit Aminen zu reagieren:



Somit können nun diese Ionen katalytisch auf die Ringöffnung des aktivierten NCA-Moleküls einwirken:



Auch die freie Carbaminsäure bzw. ihre Derivate können in die Reaktion eingreifen, wie folgendes Schema zeigt:



R' = Carbaminsäurerest

In der folgenden Tabelle sind die Homo- und Copolymere angeführt, die im Rahmen dieser Arbeit durch thermische Polymerisation hergestellt wurden:

Bezeichnung	Gehalt an Mol-%	
	L-Ala	S-Cbo-cystein
PLA	100	0
Copol 99:1	99	1
Copol 95:5	95	5
Copol 90:10	90	10
Copol 80:20	80	20
Copol 70:30	70	30

Tab. 1: Übersicht der hergestellten Homo- und Copolymeren

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Aminosäureanalyse der Polymeren

Die Aminosäureanalysen wurden nach dem von MOORE und STEIN (57,58) ausgearbeiteten Verfahren durchgeführt. Hierbei wird das zu analysierende Polypeptid mit mit 6n HCl hydrolysiert. Das Hydrolysat wird darauf auf einer mit einem Ionenaustauscherharz gefüllten Säule getrennt und die Aminosäuren mit verschiedenen Pufferlösungen fraktioniert eluiert. Die quantitative Bestimmung erfolgt photometrisch, da durch Umsetzung der Aminosäuren mit Ninhydrin ein Farbstoff vom Azomethin-Typ entsteht (59), dessen Extinktion von einem Schreiber kontinuierlich gegen die Zeit aufgetragen wird. In Abb. 5 sei stellvertretend für die dargestellten Polymerisate das Aminosäurechromatogramm des Copol 90:10 gezeigt:

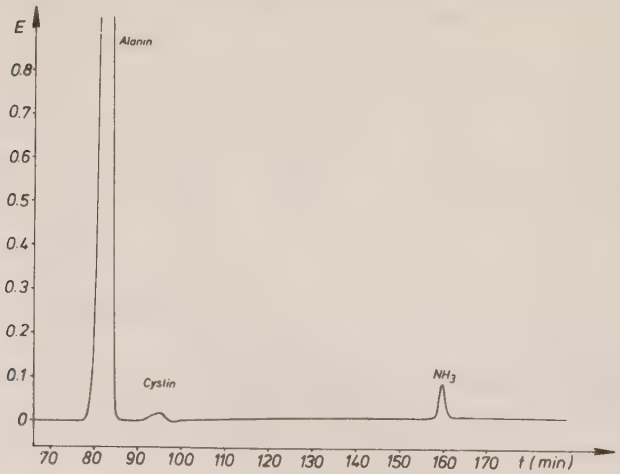


Abb. 5: Aminosäurechromatogramm des Copol 90:10

Der Ammoniak-Peak wird durch NH_4Cl hervorgerufen, das bei der Hydrolyse durch Abbau des Polypeptids über die Aminosäuren hinaus entsteht.

3.2. Homo- und Copolymere in Lösung

3.2.1. Ultrazentrifugation

Durch Ultrazentrifugation sollte versucht werden, das Molekulargewicht der hergestellten Polymerisate nach dem Schlierenverfahren zu ermitteln. Hierzu wurde das Polymere in HFIP gelöst, die Lösung in eine Kel F-Doppelsektorzelle gefüllt und die Messung bei 5000 U/min begonnen. Das Schlierenbild konnte während der Messung beobachtet werden, jedoch zeigte es sich, daß trotz mehrfacher Erhöhung der Drehzahl bis auf 30000 U/min kein Schlierenpeak festgestellt wurde. Vielmehr flottierte, möglicherweise aufgrund der hohen Dichte des Lösungsmittels, das Polymere auf dem HFIP, so daß eine Auswertung unmöglich war. Da frühere Versuche zeigten (60), daß eine Molekulargewichtsbestimmung von PLA in Dichloressigsäure / Dichloräthan - Mischungen ohne Erfolg war, wurde auf die Verwendung von reiner DCE als Lösungsmittel wegen ihrer Aggressivität gegenüber dem Zellmaterial verzichtet.

3.2.2. Viskosimetrische Messungen

Nach STAUDINGER ist es möglich, aufgrund von Viskositätsmessungen das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu bestimmen. Die theoretische Grundlage dieser Methode basiert einmal auf dem EINSTEINschen Viskositätsgesetz, nach dem für die relative Viskosität gilt:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2{,}5\varphi = 1 + 2{,}5\,\frac{c}{\rho}$$

Hierbei bedeuten η bzw. η die Viskosität der Lösung bzw. des Lösungsmittels, φ der Volumenbruch, c die Konzentration und die Dichte der gelösten Teilchen. Streng genommen gilt dieses Gesetz nur für die Verteilung kugelförmiger Teilchen in einem homogenen Medium. Die Dichte für gelöste, kugelförmige Molekülknäuel ist zum anderen nach den KUHNschen Wurzelgesetz unter $\ominus$ -Bedingungen der Quadratwurzel aus der Molmasse umgekehrt proportional:

$$\rho = K \times M^{-0,5} \qquad K = \text{Proportionalitätskonstante}$$

Formt man die EINSTEIN-Beziehung um und setzt ein, so erhält man:

$$\frac{\eta_{rel} - 1}{c} = \frac{\eta_{sp}}{c} = 2,5 \times \frac{1}{\rho}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{2,5}{K \times M^{-0,5}} = K_\eta \times M^{-0,5}$$

Für Extrapolation auf $c \longrightarrow 0$ gilt nun allgemein

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] = K_\eta \times M^{a}$$

Für Teilchen, die als ideale, statistische Knäuel vorliegen, ist der Exponent $a = 0,5$. Makromoleküle mit höherer Dichte, als sie dem idealen statistischen Knäuel entsprechen, haben Werte von $a < 0,5$, so z.B. Glykogen mit $a = 0$. Werte von $a > 0,5$ erhält man bei solchen Makromolekülen, die durch eine Aufweitung eine geringere Dichte gegenüber dem idealen statistischen Knäuel besitzen. Diese Aufweitung kann z.B. durch relativ starre Kettenglieder, Solvatationserscheinungen oder elektrostatische Abstoßung ionisierter Seitengruppen hervorgerufen werden.

Wie schon gesagt, ist für kompakte Teilchen die Viskosität von dem Molekulargewicht unabhängig. Starre, stäbchenförmige Makromoleküle wie α-helicale Poly-α-aminosäuren, zeigen eine Abhängigkeit der Viskosität von der Molmasse, nicht aber von der Dichte. Für das angeführte Beispiel ist die Länge des Makromoleküls dem Molekulargewicht proportional, so daß man für den End-zu End-Abstand nicht, wie es das KUHNsche Wurzelgesetz beschreibt,

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \text{const.} \times \sqrt{M}$$

erhält, sondern

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \text{const.} \times M$$

Setzt man dies in die Beziehung für die Knäueldichte ein,

$$\rho = \text{const.} \frac{M}{\left(\sqrt{\overline{h^2}}\right)^3}$$

so erhält man:

$$\rho = \text{const.} \times M^{-2}$$

Für den beschriebenen Fall wäre somit der Exponent $a = -2$. Man kann somit den Wert von a zur Charakterisierung der Teilchengestalt verwenden. Um mit viskosimetrischen Methoden, die ja Relativmethoden darstellen, nun das Molekulargewicht bestimmen zu können, müssen die Werte der Konstanten K_η und a bekannt sein bzw. mit Absolutmethoden bestimmt werden. Da aber die in dieser Arbeit dargestellten Polymerisate nur in aggressiven Lösungsmitteln wie Dichloressigsäure, Trifluoressigsäure oder in Hexafluorisopropanol und zudem nur noch in geringem Maße in diesen Lösungsmitteln löslich sind, konnten die Konstanten mit

den zur Verfügung stehenden Methoden nicht bestimmt und somit das Molekulargewicht nicht ermittelt werden. Zur Charakterisierung der dargestellten Polymerisate können jedoch die reduzierten Viskositäten herangezogen werden. In der nächsten Abbildung sind die reduzierten Viskositäten der hergestellten Polymerisate gegenüber der spezifischen Viskosität (SCHULZ-BLASCHKE-Auftragung) dargestellt.

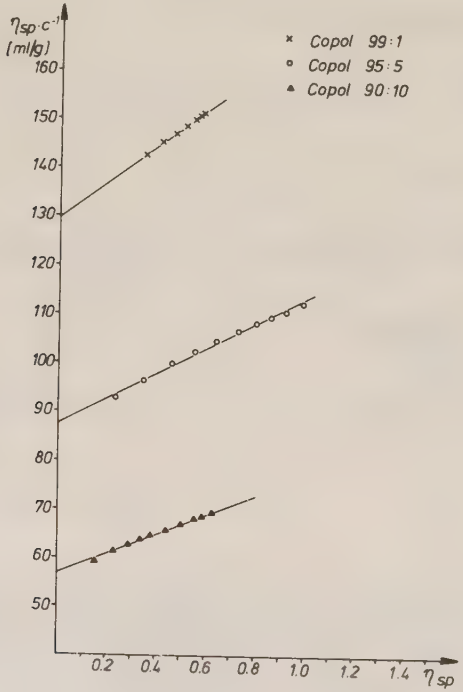


Abb. 6 : Viskosimetrische Charakterisierung der dargestellten Copolymeren

Durch Extrapolation auf c = 0 wurden folgende Viskositätszahlen (ml/g) erhalten:

Copol 99:1 $[\eta]$ = 130
Copol 95:5 $[\eta]$ = 86
Copol 90:10 $[\eta]$ = 57

Unter der Voraussetzung, daß die Konstanten K_η und a für die hier hier verwendeten Systeme gleich sind, kann man folgern, daß das Molekulargewicht der Polymerisate mit steigendem Anteil an S-Cbo-cystein abnimmt. Dies stimmt auch mit der Erwartung überein, da bei höheren Anteilen an Aminosäuren, die ein Heteroatom in der Seitenkette tragen, der Polymerisationsgrad unter 100 bleibt (50).

3.3. Grundlagen zur Herstellung von Folien und Fasern

Um Polymere zu Fäden verspinnen zu können, sollten sie folgenden Anforderungen genügen (61):

a. Linearität des Makromoleküls
b. Hinreichender Polymerisationsgrad ($\geq$ 100)
c. Löslichkeit oder Schmelzbarkeit

Sollen Poly-α-aminosäuren zu Fasern versponnen werden, so müssen sie zudem noch weiteren Anforderungen genügen, wie durch verschiedene Arbeiten gezeigt wurde (10, 45, 62, 63):

1. Die Ausgangssubstanzen sollen stereoregulär sein
2. Sie müssen in α-helicaler Form polymerisieren, d.h. es darf am β-Kohlenstoffatom keine Verzweigung oder kein Heteroatom vorhanden sein (62)
3. Die Seitenketten sollten nicht zu lang sein

In dieser, sowie in einer vorangegangenen Arbeit (64) konnte jedoch gezeigt werden, daß Cystein, obwohl es nicht zur Gruppe der α-Helixbildner gehört, wenigstens bis zu 10 Mol-% mit L-Alanin copolymerisiert und zu Fasern versponnen werden kann. Die zur Faserherstellung o.a. Bedingungen gelten sinngemäß, wenn auch nicht in so strenger Form insbesondere hinsichtlich

der Länge der Seitenketten, zur Herstellung von Folien aus Poly- α -aminosäuren.

Die Herstellung von Folien und Fasern aus Poly- α -aminosäuren kann wegen deren Zersetzung beim Schmelzen nicht durch Extrusion oder Schmelzspinnen, sondern nur aus Lösung nach dem Prinzip des Naßspinnverfahrens erfolgen. Folien wurden hergestellt, indem man eine Lösung des Polymeren in DCE auf einer geeigneten Unterlage ausstreicht und diese in ein Wasserbad einbringt, wobei das Polymere koaguliert. Das zur Herstellung der Fasern angewendete Naßspinnverfahren kann man wie folgt gliedern:

1. Fadenbildung beim Austritt der Lösung aus der Spinndüse
2. Koagulation und Vororientierung im Fällbad
3. Orientierung durch Verstrecken der Faser (hierbei erfolgt gegebenenfalls Konformationsumwandlung)
4. Entfernung von Lösungsmittelresten im Waschbad
5. Trocknung und thermische Nachbehandlung
6. Aufspulen der Fasern

Durch Variation der jeweiligen Spinnparameter (z.B. Temperatur von Fäll- und Waschbad, Verstreckverhältnis, Trockentemperatur) können die Fasereigenschaften verändert werden. Dies ist daher von Bedeutung, da das physikalische Verhalten und damit auch die textilen Eigenschaften der Fasern (z.B. Griff, Glanz) nicht nur von der Orientierung, sondern auch von der Konformation der Moleküle abhängen. Verschiedene Arbeiten ergaben (1,10,65), daß bei Proteinen und synthetischen Polypeptiden eine Konformationsumwandlung durch Lösungsmittelbehandlung, durch Temperaturerhöhung und Verstreckung erreicht werden kann. So konnte NOGUCHI (45,66) zeigen, daß Fasern aus Poly-L-alanin seidenähnlichen Charakter, Fasern aus Poly-L-leucin in der α -helicalen Form wollartigen Charakter haben. Es zeigt sich hier eine Paralellität mit der Aminosäurezusammensetzung der natürlichen Fasern, da Seide überwiegend kurzkettige Aminosäuren, Wolle aber viele

Aminosäuren mit sperrigen Seitenketten enthält.
Von folgenden Polymeren wurden Folien und Fasern hergestellt: PLA, Copol 99:1, Copol 95:5 und Copol 90:10

3.4. Messungen an Folien und Fasern

3.4.1. Röntgen-Analysen

Zur Konformationsuntersuchung von Folien und Fasern aus Poly- α -aminosäuren wurden Röntgenweitwinkeluntersuchungen durchgeführt. Hierbei sollten die Röntgenbeugungsdiagramme von unverstreckten Folien typische Reflexe einer unorientierten Probe ergeben, wo hingegen die Faserdiagramme in Abhängigkeit von dem jeweiligen Verstreckverhältnis als Grenzfälle entweder eine mehr oder weniger orientierte α-helicale Struktur bzw. β-Faltblattstruktur oder Gemische davon aufweisen sollten. Die Abb. 7 zeigt einige typische Röntgendiagramme von Folien bzw. Fasern aus den hergestellten Polymeren.

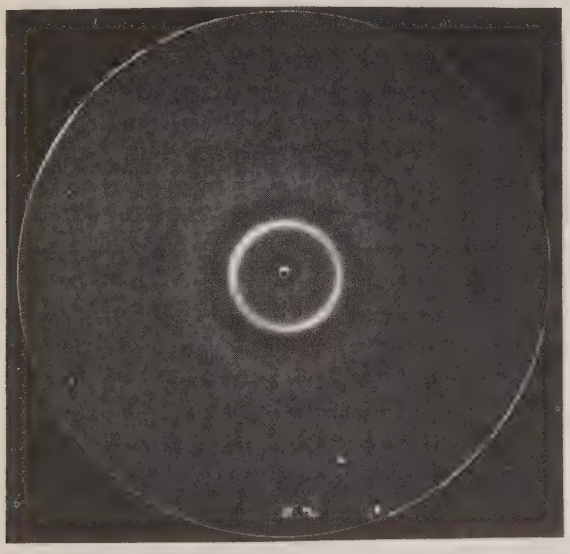
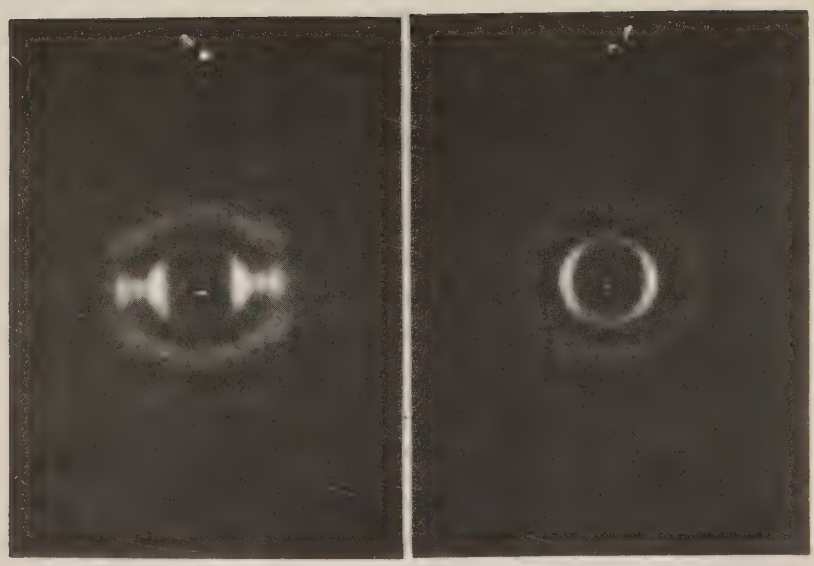


Abb. 7 A: Röntgenbeugungsdiagramm einer Folie aus dem Copol 99:1



a b

Abb. 7 B: Röntgenbeugungsdiagramme einer

a. Faser des Copol 95:5, 1:2 verstreckt

b. Faser des Copol 90:10, 1:1,05 verstreckt

In der nächsten Tabelle sind die ausgewerteten Daten der Röntgenanalysen zusammengefaßt:

	Probe	Reihenfolge der Reflexe		Netzebenenabstand d [Å]		relative Intensität
		äquatorial	meridional	berechnet	Literatur	
FOLIE	Copol 99:1	1		6,31		stark
		2		3,71	3,70	schwach
			1	6,34		stark
			2	3,66	3,70	schwach
FASER	Copol 99:1 Verstreck-verhältnis 1 : 2,1	1		7,46	7,40	sehr stark
		2		5,37	5,35	stark
		3		4,47	4,38	schwach
			1	7,64	7,40	sehr schwach
			2	4,43		stark
	Copol 95:5 A Verstreck-verhältnis 1 : 2	1		7,59	7,40	sehr stark
		2		5,44	5,35	stark
		3		4,46	4,38	stark
			1	7,92	7,40	sehr schwach
			2	4,37		stark
	Copol 95:5 B Verstreck-verhältnis 1 : 2	1		7,25	7,40	stark
		2		4,28	4,38	schwach
			1	7,55	7,40	schwach
			2	4,32		sehr schwach
	Copol 90:10 Verstreck-verhältnis 1 : 2,1	1		7,51	7,40	sehr stark
		2		4,40	4,38	schwach
			1	7,64	7,40	sehr schwach
			2	4,57		schwach
	Copol 90:10 Verstreck-verhältnis 1 : 1,9	1		7,82	7,40	sehr stark
		2		4,15	4,38	stark
			1	8,02	7,40	stark
			2	4,60		stark
	Copol 90:10 Verstreck-verhältnis 1 : 1,05	1		7,73	7,40	sehr stark
		2		4,15	4,38	stark
			1	7,82	7,40	stark
			2	4,51		stark

Tab. 2: Auswertung der Röntgenanalysen, Literaturwerte nach (67-70)

Aus der Abb. 7 bzw. der Tab. 2 ist zu entnehmen, daß die Folie das typische Röntgenogramm einer unorientierten Probe, nämlich konzentrische Ringe zeigt bzw. die Reflexabstände mit d = 3,71 Å und 3,66 Å α-helicaler Konformation zuzuordnen sind. Der Reflex mit d = 6,31 Å und 6,34 Å ist nicht zuzuordnen, er sollte für Poly-L-alanin 7,40 Å betragen. Die Röntgenbeugungsdiagramme der Fasern zeigen die typischen Reflexe eines Faserdiagramms. Aufgrund der errechneten d-Werte der Netzebenenabstände kann man erkennen, daß die Fasern in überwiegend α-helicaler Struktur mit β-Anteilen vorliegen. Die berechneten Abstände für die äquatorialen Reflexe stimmen hier sehr gut mit den Literaturwerten für reines Poly-L-alanin überein. Der erste meridionale Reflex erklärt sich dadurch, daß in der Faser vermutlich noch partielle ungeordnete Anteile vorhanden sind. Die Zuordnung des zweiten meridionalen Reflexes ist ebenfalls schwierig, da die Literaturwerte 3,45 Å für β- und 5,41 Å für α-Struktur betragen. Desweiteren ist zu bemerken, daß bei dem Copolymeren 90:10 mit abnehmendem Verstreckverhältnis das bei 100 % verstreckten Faser erhaltene, typische Faserdiagramm in ein Diagramm übergeht, das einer unorientierten Probe nahekommt. Zusammenfassend kann man sagen, daß die hergestellten Poly-α-aminosäurefasern in α-helicaler Struktur mit partiellen β-Anteilen vorliegen, wobei mit abnehmendem Verstreckverhältnis die geordneten Bereiche zwar weiterhin vorhanden sind, aber nicht mehr in so strenger Vorzugsorientierung wie bei den 100 % verstreckten Fasern vorliegen.

3.4.2. Thermomechanische Analyse

Die thermomechanische Analyse beschreibt die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften einer Probe unter thermischer Belastung. Zur Untersuchung wird die Probe in eine Meßhalterung eingespannt, deren einer Teil starr und deren anderer Teil über einen induktiven Wegaufnehmer frei beweglich ist. Während der Messung wird die Probe linear mit einer wählbaren Rate aufgeheizt. Ändert sich nun mit der Aufheizung der Probe ihre Länge, so wird diese Längenänderung über den induktiven Wegaufnehmer durch einen angeschlossenen Schreiber aufgezeichnet, so daß hierdurch Rückschlüsse auf Effekte gezogen werden können, die diese Längenänderungen bewirken (z.B. Konformationsumwandlungen). Wie aus Abb. 8 am Beispiel einer lufttrockenen Faser aus dem Copolymeren 90:10 (1:2,1 verstreckt) zu erkennen ist,

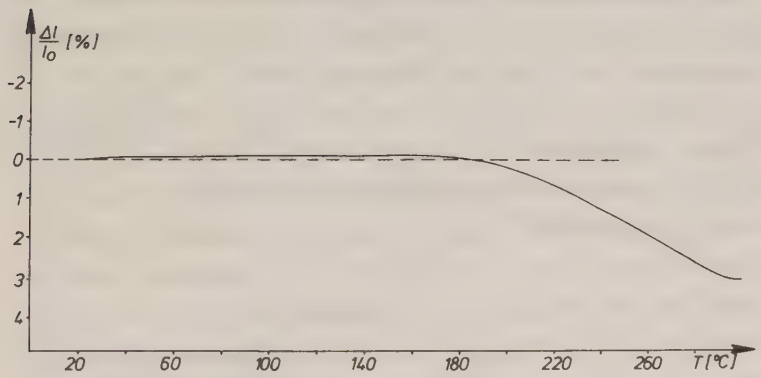


Abb. 8: TMA-Kurve einer Faser aus dem Copol 90:10, Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min

zeigen alle dargestellten Poly- α -aminosäurefasern in dem Temperaturbereich 20-300 °C keine charakteristischen Längenände-

rungen, aus denen man auf eine thermisch induzierte Konformationsänderung schließen könnte.

3.4.3. Kontraktionsmessungen

Die in Rahmen dieser Arbeit daegestellten Poly- α -aminosäurefasern können wenigstens teilweise als Modellsubstanzen für die im nächsten Abschnitt beschriebenen α-Keratinfasern angesehen werden. Aufgrund ihres vergleichsweise einfachen Aufbaus kann man durch physikalisch-chemische Untersuchungen, wie z.B. durch Superkontraktionsmessungen, auf Wechselwirkungen schließen, die zur Stabilisierung der Konformation von natürlichen Fasern beitragen. So sollten durch Kontraktionsmessungen an Poly-L-alaninfasern, die zwar seidenähnlichen Charakter aufweisen, Rückschlüsse auf Wechselwirkungen von Lösungsmitteln mit dem Polypeptidgerüst bzw. mit der apolaren Methylseitenkette möglich sein. EBERT und Mitarbeiter (63) sowie WERNER (60) untersuchten u.a. das Superkontraktionsverhalten von Poly-L-alaninfasern in verschiedenen Salz- und Tensidlösungen sowie in Wasser. Sie konnten zeigen, daß die Fasern in den untersuchten Medien bis 150 °C keine Superkontraktion zeigten. Bei den vorliegenden Untersuchungen sollte nun das Superkontraktionsverhalten in organischen Lösungsmitteln, resp. in Alkoholen untersucht werden. Hierzu wurden die Fasern in ein Glasröhrchen eingebracht, das nach Einfüllen des Lösungsmittels abgeschmolzen wurde. Anschließend wurden die Probenröhrchen in einem Durchsichtthermostaten linear mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 45 °C/Stunde erhitzt. Die Längenänderungen der Fasern wurden kathetometrisch verfolgt. Als Medien wurden folgende Lösungsmittel verwendet:

Wasser, Methanol, Äthanol, Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, Butanol-2, TFÄ, HFIP, DMSO, Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Pyridin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Um nach Möglichkeit vergleichbare Bedingungen zu den α-Keratinfasern herzustellen, wurden zur Messung nur in α-helicaler Form vorliegende Homopolymere von L-Alanin eingesetzt. Die verwendeten Poly-L-leucinfasern, die in der Universität von Sapporo, Japan, von Herrn Prof. Noguchi hergestellt und mir freundlicherweise von Herrn Prof. Ebert zur Verfügung gestellt wurden, lagen ebenfalls in α-helicaler Konformation vor. Da hiervon aber nur sehr wenig Fasermaterial vorhanden war, wurden die Superkontraktionsmessungen mit diesem Polymeren nur in TFÄ und in HFIP durchgeführt.

Die Messungen an den Poly-L-alaninfasern zeigten, daß die Fasern nur in TFÄ und in DMSO eine Kontraktion zeigen, in Formamid und in N-Methylformamid hingegen beginnt eine Kontraktion erst gegen Meßende bei 167,5 °C. In allen anderen, angeführten Lösungsmitteln kontrahieren die Fasern nicht, in HFIP konnten keine Kontraktionsmessungen durchgeführt werden, da dies eines der wenigen Lösungsmittel ist, in denen Poly-L-alanin löslich ist. In Abb. 9 ist der gemessene Kontraktionsverlauf dargestellt:

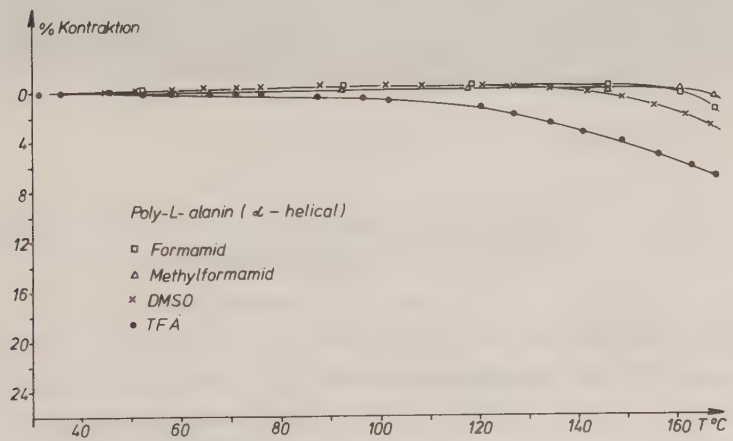


Abb. 9: Thermische Kontraktion einer PLA-Faser in organischen Lösungsmitteln

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Fasern in TFÄ ab 120 °C eine stetige Kontraktion zeigen, die bei Meßende einen Betrag von 7 % bezogen auf die Ausgangslänge erreicht. In DMSO beginnt ab 135 °C eine Faserkontraktion, die bei Meßende einen Wert von 3 % erreicht.

Kontraktionsmessungen an Poly-L-leucinfasern in den fluorierten Alkoholen zeigten, daß diese augenblicklich kontrahierten, sobald sie mit dem Lösungsmittel in Kontakt kamen. Aus diesem Grund konnte keine temperaturabhängige, sondern nur eine zeitabhängige Kontraktionsmessung durchgeführt werden. Der Kontraktionsverlauf ist in Abb. 10 gezeigt:

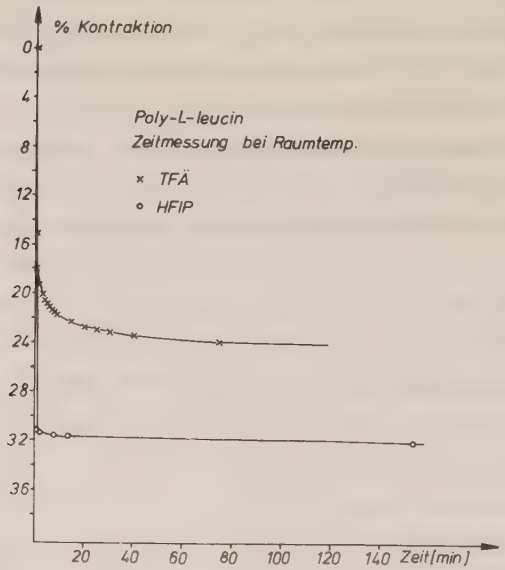
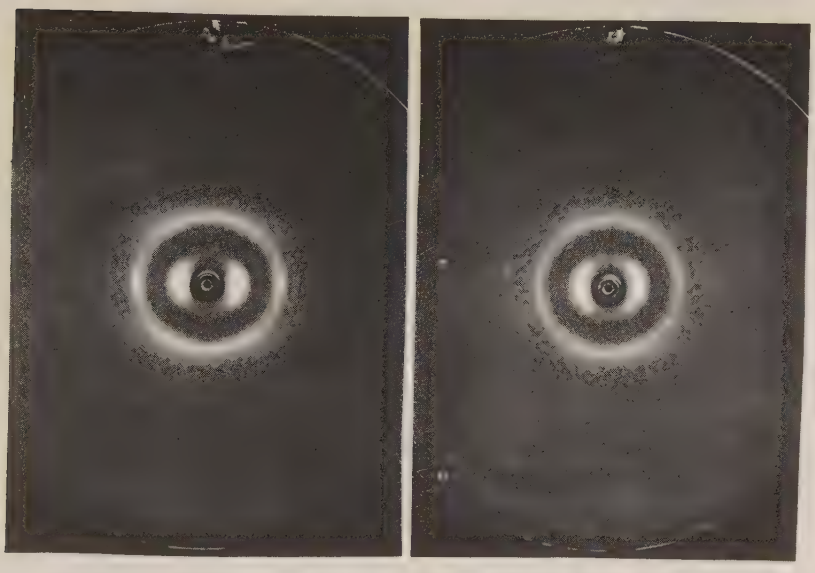


Abb. 10: Kontraktion einer Poly-L-leucinfaser in TFÄ und in HFIP in Abhängigkeit der Zeit

Der Abbildung kann man entnehmen, daß die Poly-L-leucinfaser in TFÄ nach 120 min einen Kontraktionsbetrag von 24 %, in HFIP einen Wert von 32 % erreicht.

Röntgenweitwinkelaufnahmen der Fasern vor und nach der Kontraktion zeigten, daß die Fasern auch nach der Kontraktion in überwiegend α -helicaler Konformation vorlagen, jedoch hat sich die Ordnung geändert, wie aus den Röntgendiagrammen hervorgeht (Abb. 11).



a b

Abb. 11: Röntgenbeugungsdiagramme von Poly-L-leucinfasern
a. unbehandelte Faser
b. in TFÄ kontrahierte Faser

In der nachfolgenden Tabelle sind die berechneten Netzebenenabstände zusammengefaßt (Tab.3):

Probe	Reihenfolge der Reflexe		Netzebenenabstand d [Å]		relative Intensität
	äquatorial	meridional	berechnet	Literatur	
Poly-L-leucin-Faser	1		12,17	10,9	sehr stark
	2		4,89	4,6	stark
unbehandelt		1	12,17		sehr schwach
1:1,4 verstr.		2	5,11	5,0	stark
Poly-L-leucin-Faser	1		11,29	10,9	sehr stark
	2		4,82	4,6	stark
30 min in TFÄ		1	11,71		sehr schwach
24 % kontrah.		2	5,07	5,0	stark
Poly-L-leucin-Faser	1		11,10	10,9	stark
	2		4,93	4,6	schwach
30 min in HFIP		1	11,29		schwach
32 % kontrah.		2	5,19	5,0	schwach

Tab. 3: Auswertung der Röntgenanalysen von Poly-L-leucin-Fasern
Literaturwerte nach (66)

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß durch die Faserkontraktion in den fluorierten Alkoholen der Netzebenenabstand, berechnet aus dem ersten äquatorialen Reflex, um etwa 8 % abnimmt, wo hingegen die anderen Netzebenenabstände im Rahmen der Meßgenauigkeit als konstant angesehen werden können. Der erste meridionale Reflex dürfte durch partiell ungeordnete Faseranteile hervorgerufen werden.

Diese, bei den Kontraktionsmessungen an den synthetischen Poly-α-aminosäurefasern erhaltenen Ergebnisse sollen in Abschnitt 3.5.3.c. im Zusammenhang mit weiteren Kontraktionsmessungen an Keratinfasern diskutiert werden.

3.5. Messungen an Keratinfasern

3.5.1. Thermomechanische Analyse von Wollfasern

Mit Hilfe der thermomechanischen Analyse ist es möglich, wie in Abschnitt 3.4.2. schon beschrieben, durch thermisch induzierte Längenänderungen der Wollproben Rückschlüsse auf Prozesse zu ziehen, die diese Längenänderungen bewirken. Bei den Versuchen wurden lufttrockene, gewaschene Corriedale- und Lincoln-Fasern verwendet, die linear mit einer wählbaren Aufheizgeschwindigkeit erhitzt wurden. Bei den Messungen zeigte sich kein prinzipieller Unterschied, so daß das in Abb.12 gezeigte Längenänderungsverhalten einer Corriedale-Faser als repräsentativ, auch für die anderen Wollfasern, angesehen werden kann.

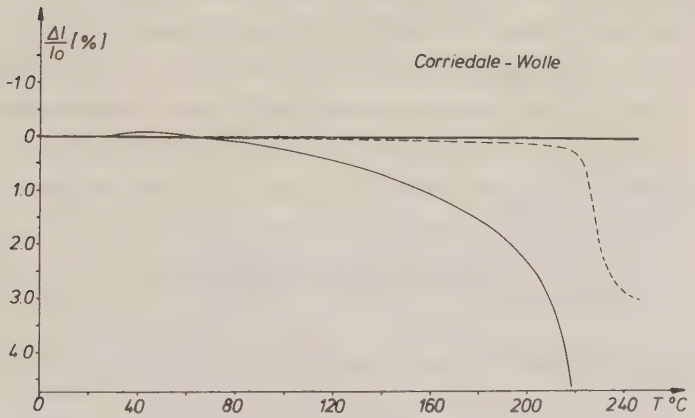


Abb.12: TMA-Kurve einer lufttrockenen Corriedale-Wollfaser
Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min
Die ausgezeichnete Kurve ist gegenüber der gestrichelten Kurve 25-fach verstärkt.

Dem Bild ist zu entnehmen, daß die Faser in dem Temperaturbereich 22-46 °C um 0,09 % bezogen auf ihre Ausgangslänge kontrahiert. Hiernach dehnt sie sich aus, wobei mit zunehmender Temperatur auch die Faserlänge ansteigt (72,4 % Ausdehnung bei 250 °C).

Um den Kontraktionsbereich der Faser näher zu beschreiben, wurde mit einer Corriedale-Faser folgender Meßzyklus durchfahren, wobei das Verhalten der Faser in Abb. 13 gezeigt wird:

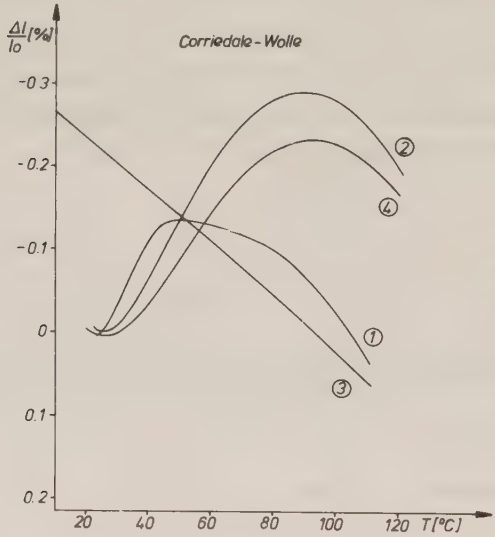


Abb. 13: Kontraktionsverhalten einer Corriedale-Faser in dem Temperaturbereich 0-120 °C
Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min

Beim ersten Aufheizen (Kurve 1) kontrahiert die Faser in dem Temperaturbereich 22-50 °C um 0,13 %, anschließend dehnt sie sich wieder aus. Bei 110 °C wurde die Aufheizung beendet und der Faser Gelegenheit gegeben, sich unter normalen Laborbedingungen auf Raumtemperatur abzukühlen. Beim erneuten Aufheizen

kontrahierte die Probe in dem Bereich 26-90 °C um 0,27 %, wobei sie sich nach Erreichen der Maximalkontraktion wieder ausdehnt (Kurve 2). Nachdem bei 120 °C die Heizung erneut unterbrochen wurde, wurde die Probe diesmal mit flüssigen Stickstoff auf 0 °C abgekühlt und erneut erhitzt. Hierbei zeigte sich, daß nun die Faser in einer trockenen N_2-Atmosphäre nicht mehr kontrahiert, sie dehnt sich nur noch linear mit dem Temperaturanstieg aus (Kurve 3). Nach erneutem Abkühlen unter Laborbedingungen auf 22 °C zeigte die Faser beim Aufheizen wiederum eine Kontraktion um 0,22 % in dem Temperaturbereich von 28-94 °C (Kurve 4). Bei weiteren Versuchen wurden Wollproben eingesetzt, die vor der Messung 24 Stunden bei Raumtemperatur in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder n-Heptan eingebracht wurden. Die Messungen ergaben einen prinzipiell ähnlichen Verlauf wie die zuvor beschriebeben Wollfasern.
Die durch die thermomechanische Analyse erhaltenen Ergebnisse kann man so interpretieren: Unter normalen Laborbedingungen zeigen alle gemessenen Fasern eine Anfangskontraktion. Diese Kontraktion beruht darauf, daß durch Absorption von Luftfeuchtigkeit bzw. von Lösungsmittel die Faser angequollen wird. Beim Aufheizen nun verdampft das von der Faser absorbierte Medium, was zu der registrierten Kontraktion führt. Der Betrag der Kontraktion selbst ist abhängig von der Menge des absorbierten Stoffes. Diese Überlegungen finden eine Bestätigung darin, daß keine Kontraktion, sondern nur lineare Faserausdehnung erfolgt, wenn sie in trockener Atmosphäre (z.B. in N_2) aufgeheizt werden, und die Kontraktion reversibel ist, sobald die Fasern Gelegenheit haben, aus z.B. der Umgebung wieder Feuchtigkeit aufzunehmen. Hat die Faser beim Aufheizen ihre Maximalkontraktion erreicht, so dehnt sie sich infolge weiterer Wärmezufuhr aus. Die ab 220 °C registrierte, starke Längenausdehnung ist irreversibel und beruht auf dem Zusammenbruch der chemischen Konstitution der Wollfaser.

3.5.2. Differentialthermoanalyse von Wollfasern

Um die im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnisse zu überprüfen, wurden Wollproben differentialkalorimetrisch untersucht. Hierbei wurden die Fasern mit 8 °C/ min unter N_2-Durchfluß aufgeheizt. Die durch Messung einer Corriedale-Probe erhaltene Kurve zeigt die Abb. 14:

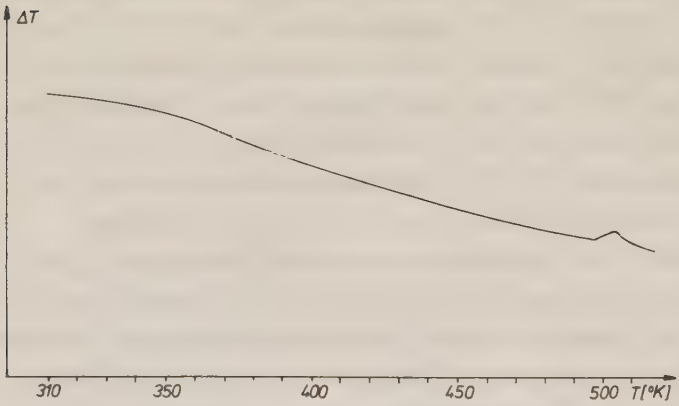


Abb. 14: DTA-Kurve einer Corriedale-Wollprobe

Bis auf einen endothermen Peak bei 231 °C werden keinerlei Umwandlungspeaks gemessen. Somit werden durch diese Messungen die bei der thermomechanischen Analyse erhaltenen Ergebnisse bestätigt.

3.5.3. Kontraktionsmessungen an Wollfasern

Die in Abschnitt 3.5.1. beschriebene thermomechanische Analyse bietet zwar den Vorteil, das Längenänderungsverhalten der zu untersuchenden Probe über einen weiten Temperaturbereich verfolgen zu können, hat aber den Nachteil, die Probe nur in einer Gasatmosphäre messen zu können.

Um den Einfluß von Lösungsmitteln auf das Kontraktionsverhalten zu untersuchen, wurden im folgenden die zu untersuchenden Proben zusammen mit dem Lösungmittel in einem abgeschmolzenen Probenröhrchen aus Glas in einem Durchsichtthermostaten linear aufgeheizt (vergl. Abschnitt 3.4.3.).
Diese dynamische Meßmethode der sogenannten Superkontraktion von Keratinfasern, die von MANDELKERN (71) eingeführt wurde, bietet gegenübereiner statischen Methode, bei der die Kontraktion der Proben im Medium bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt wird, den Vorteil, daß hierbei sowohl der Beginn der Faserkontraktion als auch deren temperaturabhängiger Verlauf verfolgt werdenkann. Da der Kontraktionsbeginn der Faser von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, wie EBERT und WENDORFF (34,35) zeigten, wurde bei allen nachfolgenden Messungen, um vergleichbare Bedingungen zu ermöglichen,die jeweilige Probe mit 45 ^{o}C pro Stunde aufgeheizt. Untersucht wurde Superkontraktion der Wollfasern ausschließlich an gewaschenen Lincoln-Fasern.

a. Messungen in Wasser

Superkontraktionsmessungen in Wasser sind zwar schon beschrieben worden (34,35,36), jedoch zeigte sich bei den vorliegenden Untersuchungen, daß die Temperaturlage der Kontraktion, d.h. der sogenannte T_S-Wert, auch von der verwendeten Glassorte der Probenröhrchen abhängt. Die Glassorte ist insofern entscheidend, als daß sich während der Messung der pH-Wert des als Lösungsmittels verwendeten Wassers ändert. In Abb. 15 ist der Kontraktionsverlauf von Lincoln-Wolle einmal in AR-Glas (= Natron-Kalk-Silikatglas oder auch Weichglas genannt), zum anderen in Duranglas (= Borosilikatglas) dargestellt:

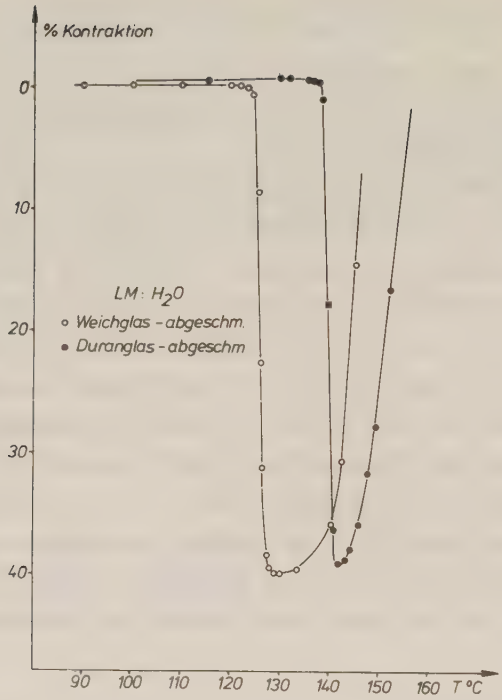


Abb. 15: Kontraktion von Lincoln-Wolle in Wasser

Messungen des pH-Wertes des Wassers nach der Kontraktion zeigten, daß sich der pH-Wert von 5,9-6,0 vor der Messung auf 7,2 in dem Duranglasröhrchen und auf etwa 10 in dem Duranglasröhrchen erhöht hatte. Somit kann die gemessene Differenz in den T_S-Werten , d.h. 123 °C in dem AR-Glas und 137 °C in dem Duranglas darauf zurückgeführt werden, daß aus dem AR-Glas soviel Alkali herausgelöst wurde, daß eine Alkalischädigung der Wollfaser und somit ein geringerer T_S-Wert vorgelegen hat.
Um diese Abhängigkeit näher zu beschreiben, wurden Messungen in Quarz-, AR- und Duranglasröhrchen zum einen in dest. Wasser, zum anderen in Wasser durchgeführt, das mit verdünnter NaOH-Lösung auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt wurde. Die er-

mittelten T_S-Werte wurden gegen den nach der Kontraktionsmessung bestimmten pH-Wert aufgetragen, wie die Abb. 16 zeigt:

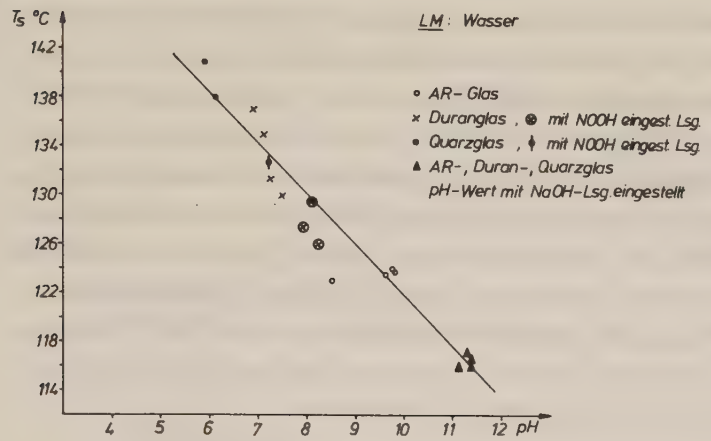


Abb. 16: Schrumpfungstemperaturen von Lincoln-Wolle in Wasser als Funktion des pH-Wertes

Die eingezeichnete Gerade wurde durch einen Rechner über alle 18 Meßpunkte unter der Voraussetzung ermittelt, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen pH-Wert und T_S-Wert besteht. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß der T_S-Wert für dest. Wasser mit einem pH-Wert von 6 bei 139 °C, für pH = 7 bei 134 °C und für pH = 9,75 bei 124 °C liegt. Im stark alkalischen Bereich (pH = 11,25), in dem die Glassorte der Röhrchen keinen Einfluß auf den pH-Wert hat, liegt der T_S-Wert für Lincoln-Wolle in Wasser bei 117 °C. Bei früheren, kalorimetrischen Messungen hatte EBERT (34) an dem System Lincoln-Wolle / Wasser u.a. festgestellt, daß das Maximum des endothermen Peaks bei 150 °C lag, wobei die Probe (Einwaage ca. 200 mg) mit 0,5 °C/min aufgeheizt wurde. Diese relativ hohe Temperaturlage gab nun zu der Vermutung Anlass, daß die große Einwaage bei den kalorimetrischen Messungen eine Art

Puffer im Vergleich zu den hier gemessenen Einzelfasern gegenüber dem aus dem Glas gelösten Alkali darstellt.
Aus diesem Grund wurden Kontraktionsversuche in AR-Glasröhrchen durchgeführt, bei denen ca. 60 mg Wolle als Bodenkörper eingewogen wurde. Beobachtet wurde wiederum die Kontraktion an Einzelfasern in dem gleichen Röhrchen. Die Messungen ergaben, daß sich nun ein T_S-Wert von 141,5 °C einstellt. Eine Bestätigung dieser Messung wurde durch kalorimetrische Messungen erbracht, die Herr Dr. Göritz an der Universität Ulm freundlicherweise durchführte und für die ich mich an dieser Stelle bedanken möchte. Das Maximum des endothermen Peaks (AR-Glasröhrchen, Wolleinwaage 58 mg) lag auch bei diesen Messungen bei 140 °C. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden alle weiteren Kontraktionsmessungen nur noch in Duranglasröhrchen durchgeführt.

b. Kontraktionsmessungen in DMSO

Das Kontraktionsverhalten von Lincoln-Wollfasern in DMSO ist in Abb. 17 gezeigt:

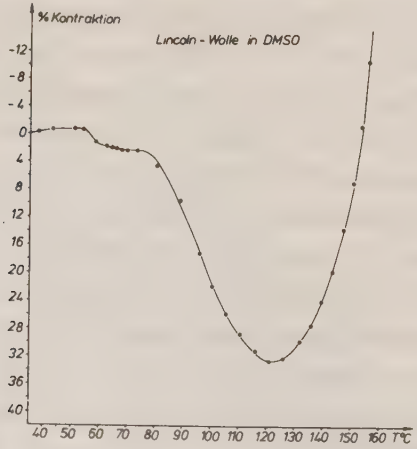


Abb. 17: Kontraktion von Lincoln-Wollfasern in DMSO

Bei den Messungen wurde festgestellt, wie auch schon von EBERT und WENDORFF (35,36) berichtet, daß die Kontraktion in einem 2-Stufen-Prozess abläuft, wobei die erste Stufe bei 60 °C und die zweite ab etwa 75-80 °C beginnt. Weitere Versuche sollten nun klären, ob die erste Faserkontraktion reversibel ist und ob eine Kontraktion in DMSO bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit des Lösungsmittels besteht.
Das Kontraktionsverhalten der Faser bei den Reversibilitäts-messungen wird in der nächsten Abb. 18 gezeigt:

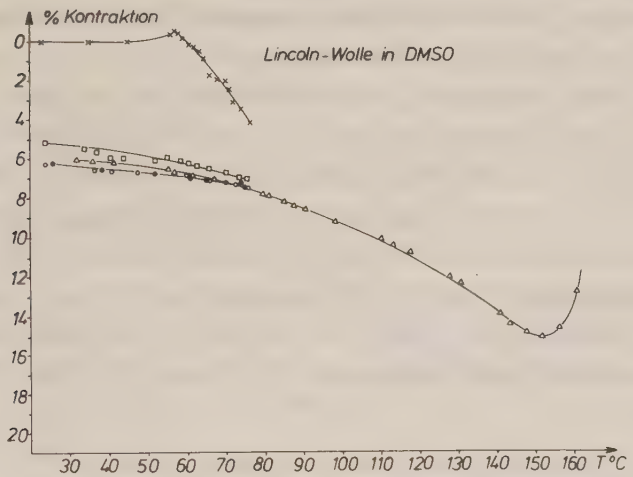


Abb. 18: Reversibilitätsmessungen zur ersten Kontraktionsstufe von Lincoln-Wolle in DMSO

Bei 57 °C beginnt in DMSO die erste Stufe der Kontraktion, die bei 75 °C einen Wert von 4,5 % bezogen auf die Ausgangslänge erreicht. Hier wurde die Aufheizung unterbrochen und der Faser Gelegenheit gegeben, sich wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Es zeigte sich, daß die Faser hierbei geringfügig um 1 % weiter kontrahierte. Diese Zunahme der Kontraktion mag einerseits

auf eine sich fortsetzende Kontraktion der Faser während der Abkühlzeit, andererseis auf eine Wechselwirkung des Lösungsmittels mit der Faser zurückzuführen sein, wie später gezeigt wird. Ein zweites Aufheizen bis 75 °C führt zu einem erneuten Anstieg der Kontraktion von 5,1 % auf 7 %. Kühlt man nun wieder auf Raumtemperatur, so zeigt sich, daß diese 2. Kontraktion reversibel ist, d.h. die Kontraktion geht während des Kühlens auf 6,2 % zurück. Auch ein 3. und 4. Aufheizen und Kühlen führt zu dem gleichen, reversiblen Verhalten der Wollfaser. Heizt man nun über den gesamten Temperaturbereich (bis 167,5 °C) auf, so kontrahiert die Faser stetig, wobei mit wachsender Temperatur auch der Kontraktionsbetrag ansteigt. Nach Erreichen des Kontraktionsmaximums bei 151 °C mit einem Betrag von 15,5 % dehnt sich die Faser stark aus. Ein vergleichbares, reversibles Kontraktionsverhalten findet man auch, wenn die Faser nicht bis 75 °C, sondern bis 100 °C, d.h. also in den Bereich der zweiten Kontraktionsstufe, erhitzt. Langzeitversuche sollten nun die Frage klären, ob auch bei Raumtemperatur die Fasern unter Einwirkung von DMSO kontrahieren. Die nachfolgende Abb. 19 zeigt die prozentuale Kontraktion der Faser gegenüber der Einwirkungszeit (in Stunden) von DMSO auf die Faser:

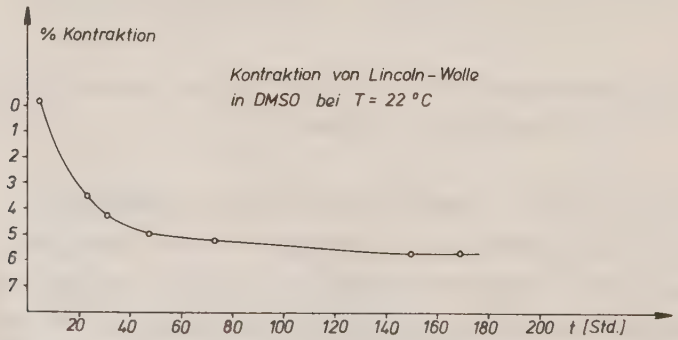


Abb. 19: Kontraktion von Lincoln-Wolle in DMSO bei T = 22 °C als Funktion der Zeit

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Faser auch bei Raumtemperatur kontrahiert. Hierbei stellt sich bereits nach 48 Stunden eine mittlere Kontraktion von 4,5 % gegenüber der Ausgangslänge ein, die nach 200 Stunden einen "Grenzwert" von 5,5 % erreicht. Durch Austausch des DMSO gegen Wasser konnte desweiteren gezeigt werden, daß die Faser wieder nahezu auf ihre Ausgangslänge zurückgeht.
Heizt man diese, bei Raumtemperatur in DMSO vorkontrahierten Fasern in DMSO auf, so ergibt sich der gleich Kontraktionsverlauf, der bei den Reversibilitätsmessungen erhalten wurde, wie aus den folgenden Bild entnommen werden kann:

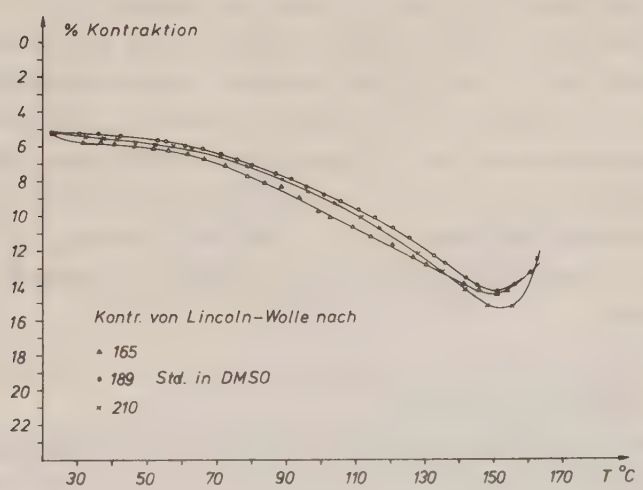


Abb. 20: Kontraktionsverhalten von vorkontrahierten Lincoln-Wollfasern in DMSO

Die Kontraktionsmessungen an Lincoln-Wollfasern in DMSO haben ergeben, daß die Faserkontraktion in einem 2-Stufen-Prozess abläuft. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die einmal erreichte

Kontraktion durch Temperaturerniedrigung nicht rückgängig gemacht werden kann. Desweiteren wurde gefunden, daß Lincoln-Fasern auch bei Raumtemperatur in DMSO kontrahieren, wobei der Kontraktionsbetrag mit dem vergleichbar ist, der bei der ersten Stufe der temperaturabhängigen Messung erhalten wird. Somit ist zu vermuten, daß die oben gemessene erste Kontraktionsstufe ab ca. 60 °C bei noch niedrigeren Temperaturen liegen würde, wenn man eine geringere Aufheizgeschwindigkeit wählt. Weitere Versuche zeigten, daß die bei Raumtemperatur in DMSO erhaltene Faserkontraktion nahezu reversibel ist, wenn das Lösungsmittel DMSO gegen Wasser ausgetauscht wird. Aufgrund dieser Messungen ist es wahrscheinlich, daß die erste Faserkontraktion in DMSO auf physikalischen Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit der Wollfaser beruht, die zu einer Destabilisierung der nativen Konformation und damit zu der gemessenen Faserkontraktion führen. Die Schwächung der Faserstabilität könnte hierbei auf einer Wechselwirkung des Lösungsmittels mit den Wasserstoffbrükkenbindungen in der Faser, auf einer Solvatisierung der polaren Faserbereiche oder aber auch auf einer Wechselwirkung mit apolaren Gruppen zurückzuführen sein, wie EBERT und WENDORFF (36) vermuten.

c. Messungen in Alkoholen

Bei den Kontraktionsmessungen an Lincoln-Fasern wurden folgende Alkohole verwendet:

1. die primären Alkohole: Methanol, Äthanol, Propanol-1 und Butanol-1
2. die sekundären Alkohole: Propanol-2 und Butanol-2
3. die fluorierten Alkohole: Trifluoräthanol (TFÄ) und Hexafluorisopropanol (HFIP)

In Abb. 21 ist das Kontraktionsverhalten der Fasern in den primären Alkoholen gezeigt. Zusätzlich ist hier noch die Kontraktion in H_2O in der Abblidung mit aufgenommen.

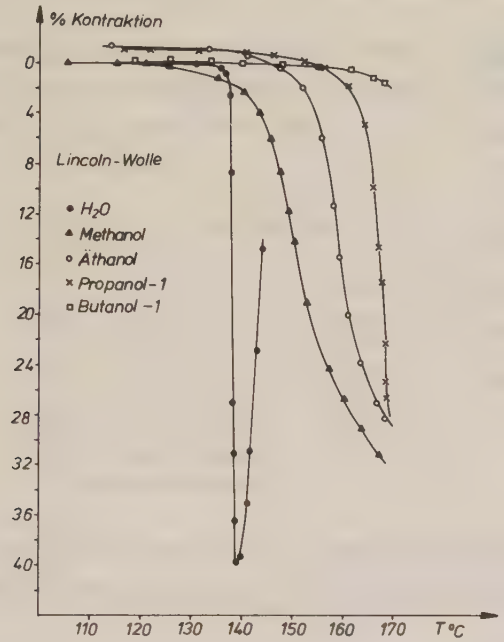


Abb. 21: Kontraktion von Lincoln-Wolle in primären Alkoholen

Im Vergleich zu der Messung in Wasser ist zu erkennen, daß der Kontraktionsbeginn in den Alkoholen nicht so scharf ist und die Faserkontraktion in einem breiteren Temperaturintervall stattfindet. Weiterhin kann man sehen, daß mit zunehmender Kettenlänge der Alkohole die T_S-Werte ansteigen und daß alle Fasern bei Meßende von 167,5 °C ihre Maximalkontraktion noch nicht erreicht haben. Messungen in Propanol-2 und in Butanol-2 haben ergeben, daß in diesen Lösungsmitteln die Fasern in dem gesamten Temperaturbereich keine Kontraktion zeigten. Daher sind

diese Ergebnisse in der Abbildung nicht mit eingezeichnet. Die Abhängigkeit der T_S-Werte in den primären Alkoholen von der Anzahl der C-Atome in der Alkylkette der Alkohole ist in der nächsten Abbildung gezeigt:

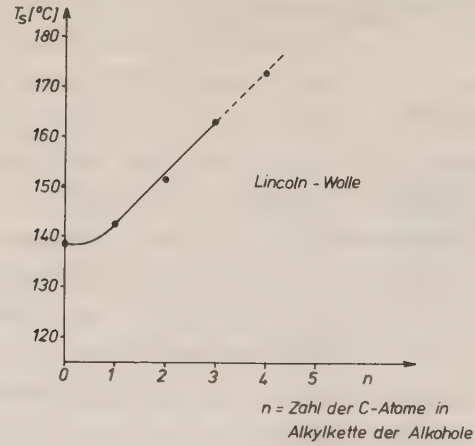


Abb. 22: Schrumpfungstemperaturen von Lincoln-Wolle in Abhängigkeit von der Kettenlänge der primären Alkohole

Der T_S-Wert von Wasser wurde als Grenzfall für C = 0 mit in die Abbildung aufgenommen. Da in Butanol-1 der Kontraktionsbeginn erst am Meßende liegt, wurde der T_S-Wert für dieses System durch Extrapolation ermittelt, wobei die Annahme gemacht wurde, daß der Verlauf der Kontraktionskurve analog zu denen der anderen Alkohole ist.

Läßt man den T_S-Wert für H_2O unberücksichtigt, so kann man erkennen, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen dem T_S-Wert und der Kettenlänge der Alkohole besteht, wobei mit steigender Anzahl an C-Atomen in der Kette sich auch der T_S-Wert erhöht. Im einzelnen wurden folgende T_S-Werte ermittelt:

LM	H_2O	Methanol	Äthanol	Propanol-1	Butanol-1
T_S °C	138	142,5	151,5	163	173

Die gemessene Erhöhung der T_S-Werte steht in Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, wie aus der nächsten Abb. 23 zu entnehmen ist:

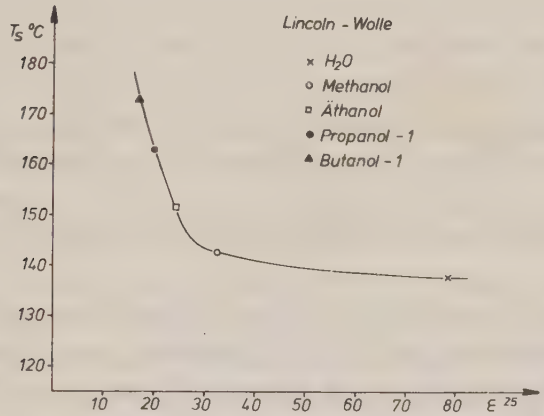


Abb. 23: Schrumpfungstemperaturen von Lincoln-Wolle als Funktion der DK der verwendeten Alkohole

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß mit abnehmender DK des Lösungsmittels, was gleichbedeutend mit steigender Zahl an C-Atomen in der Alkylkette der Alkohole ist, die T_S-Werte zu höheren Temperaturen hin verschoben werden.
Bei den Messungen in TFÄ und in HFIP wurde nun ein Kontraktionsverhalten der Fasern gefunden, das prinzipiell von dem in den zuvor beschriebenen Alkoholen abweicht. In Abb. 24 ist dieses Kontraktionsverhalten im Vergleich zu dem in den beschriebenen Alkoholen gezeigt:

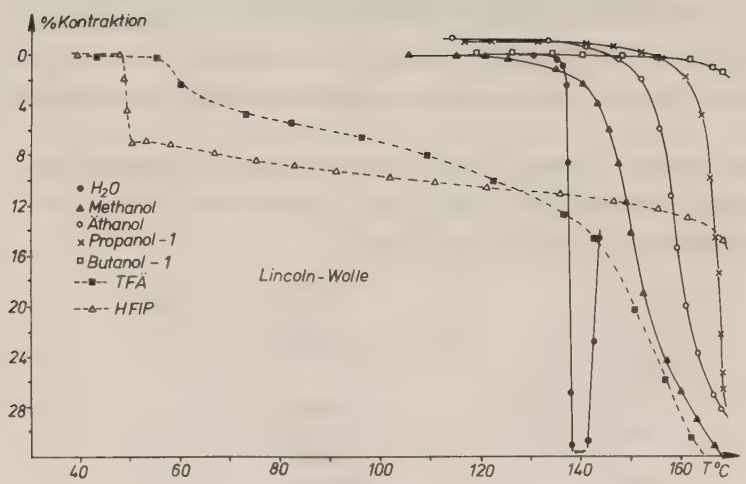


Abb. 24: Kontraktion von Lincoln - Wolle in verschiedenen Alkoholen

Der Abbildung ist zu entnehmen, daß in Trifluoräthanol die Schrumpfungstemperatur auf 55-57 °C herabgesetzt wird. Dabei kontrahiert die Faser um 3-4 %, bezogen auf ihre Ausgangslänge. Bis etwa 130 °C kontrahiert die Faser dann stetig, gefolgt von einer deutlichen Zunahme der Kontraktion, die bei Meßende ihren Maximalwert noch nicht erreicht hat. In Hexafluorisopropanol bleibt die Faser bis 50 °C in ihrer Länge konstant, um dann in einem Temperaturbereich von 5 °C unkontrolliert zu kontrahieren, und zwar derart, daß sich die Faser kräuselte bzw. Knicke in ihr auftraten, was zu einer Kontraktion um 7-8 % führte. Nach Erreichen dieses Kontraktionsmaximums dehnt sich die Faser dann bis maximal 2 % wieder aus, d.h. die Kräuselung bzw. die Knicke verschwinden, ohne daß der erreichte Kontraktionsbetrag wesentlich abnimmt. Von 55-57 °C an beginnen sich die Fasern dann stetig zusammenzuziehen, wobei ab 160 °C eine deutlich stärkere Kontraktion einsetzt, die bei Meßende ihren Maximalwert noch nicht erreicht hat.

Diese Ergebnisse kann man wie folgt deuten:
Durch Wasser werden polare Gruppen in der Faser solvatisiert, so daß der T_S-Wert auf 138 °C erniedrigt wird. Dieser Wert würde aufgrund der hohen DK des Wassers noch weiter nach niedrigeren Temperaturen hin verschoben sein, wenn nicht hydrophobe Wechselwirkungen diesem Effekt entgegen wirken würden. Dies erklärt auch den höheren T_S-Wert in Wasser gegenüber dem in Methanol. Frühere Arbeiten von SCHRIER, INGWALL und SCHERAGA (72) über die thermische Denaturierung von Ribonuclease haben gezeigt, daß durch Zusatz von Alkohol bis zu mehreren Mol/l zu der wässrigen Lösung die Temperatur der thermischen Denaturierung mit ansteigender Kettenlänge des Alkohols abnimmt. ZAHN und Mitarbeiter (73,74) fanden ähnliche Ergebnisse z.B. bei der Messung der Schrumpfungstemperatur von Rindersehnenkollagenfolien in Mischungen aus Wasser mit Alkoholen. Auch hier sank bei einer Alkoholkonzentration bis zu 10 Mol % die Schrumpfungstemperatur mit wachsender Kettenlänge des Alkohols. Bei höheren Alkoholkonzentrationen steigen die T_S-Werte dann wieder an. Allen Untersuchungen ist gemeinsam, daß sekundäre Alkohole zwar prinzipiell die gleichen, aber deutlich geringere Effekte ergeben als die primären Alkohole. Interpretiert werden diese Ergebnisse damit, daß durch die Alkylgruppen die hydrophoben Wechselwirkungen, welche strukturstabilisierend wirken, geschwächt werden und es somit zu der beobachteten T_S-Wert Erniedrigung mit steigender Kettenlänge des Alkohols kommt. Bei höheren Alkoholkonzentrationen steigen die T_S-Werte aufgrund sich stärker ausbildender Salz- und Wasserstoffbrücken wieder an und es kommt schließlich zu einem entgegengesetzten Effekt. In diesem Sinn lassen sich die gemessenen Kontraktionsergebnisse interpretieren. Wie schon oben erwähnt, steigen die T_S-Werte mit zunehmender Kettenlänge der primären Alkohole an, was auf eine weniger starke Solvatisierung der polaren Gruppen schließen lässt. Hierbei ist die Dielektrizitätskonstante der Lösungs-

mittel von Bedeutung, da in Medien mit niedriger DK die Ausbildung von Salzbrücken begünstigt wird. In den hier verwendeten Alkoholen nimmt aber die DK von Methanol über Äthanol, Propanol-1 zu Butanol-1 hin deutlich ab, woraus man schließen kann, daß mit steigender Kettenlänge der Alkohole die Ausbildung von Salzbrücken in der Faser begünstigt wird und somit ihr stabilisierender Beitrag zu der gemessenen T_S-Wert-Erhöhung führt. Die drastische Erniedrigung der T_S-Werte in den fluorierten Alkoholen kann man im Betrag und der Temperaturlage mit der T_S-Erniedrigung in DMSO vergleichen. Diese Erniedrigung wurde von EBERT und WENDORFF (36) so interpretiert, daß durch die besonderen Eigenschaften von DMSO (z.B. stark polar, extrem hydrophil, gutes Lösungsmittel für unpolare Stoffe wie aromatische Kohlenwasserstoffe, große Eigenassoziation, starker Elektronendonator etc.) nicht nur die polaren Gruppen in der Faser wahrscheinlichstärker solvatisiert werden als durch Wasser, sondern daß DMSO auch in der Lage sein könnte, die apolaren Gruppen zu solvatisieren.

Die fluorierten Alkohole sind aufgrund der hohen Elektronegativität der Fluoratome ebenfalls stark polare Substanzen, worauf nicht zuletzt ihr hydrophiler Charakter und ihre Eigenassoziation beruht. Somit sollten sie mit den polaren Gruppen besser wechselwirken können als die nicht fluorierten Alkohole. Desweiteren ist es möglich, daß sie über ihre stark elektronegativen Fluoratome auch mit apolaren Gruppen in Wechselwirkung treten.Durch einen Vergleich des Kontraktionsverhaltens der Wollfasern in den fluorierten bzw. nicht fluorierten Alkoholen kann man vermuten, daß die erste Faserkontraktion in TFÄ und in HFIP auf einer Wechselwirkung der Fluoratome mit der Faser beruht, wo hingegen die Kontraktion in den nicht fluorierten Alkoholen auf der erwähnten Solvatisierung polarer Faserbereiche durch die Hydroxylgruppe der Alkohole basiert. Besonders deutlich ist das unterschiedliche Kontraktionsverhalten durch einen

Vergleich zwischen HFIP und dem analogen Propanol-2 zu erkennen. In HFIP zeigt die Faser eine deutliche Kontraktion, wo hingegen in Propanol-2 in dem gesamten Temperaturbereich keine Kontraktion gemessen werden kann. Ebenso wie in Propanol-2 findet auch in Butanol-2 keine Kontraktion statt. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, daß die sekundären Alkohole aufgrund sterischer Hinderung nicht in der Lage sind, polare Faserbereiche zu solvatisieren und somit eine Faserkontraktion hervorzurufen.

Die Hypothese der Wechselwirkung von Fluoratomen mit apolaren Faserbereichen wird durch Messungen an Fasern aus Poly- α -aminosäuren erhärtet. So zeigten Messungen an Fasern aus Poly-L-alanin, daß diese in TFÄ und in DMSO kontrahieren, wo hingegen sie in Formamid und in N-Methylformamid erst bei Meßende zu kontrahieren scheinen. Wäre die in TFÄ und in DMSO zu beobachtende Kontraktion aber nur auf Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Polypeptidgerüst zurückzuführen, so sollte in den Lösungsmitteln Formamid und N-Methylformamid aufgrund ihrer sehr hohen Dielektrizitätskonstanten ebenfalls eine Faserkontraktion auftreten. Da diese Kontraktion aber nicht erfolgt, wird die Vermutung unterstrichen, daß TFÄ und HFIP über ihre Fluoratome mit apolaren Bereichen wechselwirken können, zumal in Poly-L-alanin nur die unpolare Methylseitenkette vorhanden ist. HFIP stellt zudem eines der wenigen Lösungsmittel dar, in denen Poly-L-alanin löslich ist. PARRISH Jr. und BLOUT (75) konnten zeigen, daß in HFIP Poly-L-alanin zumindest partiell in α-helicaler Konformation vorliegt, die ja durch intrachenare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird.

Ein weiterer Hinweis auf die "Fluorwechselwirkung" mit apolaren Gruppen wurde durch Kontraktionsmessungen an Fasern aus α-helicalem Poly-L-leucin in den fluorierten Alkoholen erbracht. Diese kontrahieren bereits bei Raumtemperatur sehr deutlich,

obwohl durch die sperrigen Isobutylseitengruppen das Polypeptidgerüst nahezu abgeschirmt wird und somit wohl nur diese apolaren Seitenketten mit dem Lösungsmittel wechselwirken können. Röntgenanalysen zeigten zudem, daß die α -helicale Faserstruktur auch bei den kontrahierten Fasern weitgehend erhalten bleibt.

Mit ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde desweiteren untersucht, ob die OH-Gruppe des fluorierten Alkohols mit dem Polymeren aus L-Alanin wechselwirkt, was sich durch eine Verschiebung des Protonenpeaks der Hydroxylgruppe zeigen sollte. Messungen in HFIP / PLA ergaben jedoch keine chemische Verschiebung in dem NMR-Spektrum, so daß auch diese Messungen auf eine Wechselwirkung der Fluoratome mit dem Polymeren hinweisen.

3.5.4. Kontraktionsmessungen an Kid-Mohair-Fasern

Kontraktionsmessungen in den gleichen Alkoholen sollten zeigen, ob die bei den Messungen an Lincoln-Wolle gefundenen Ergebnisse auch für andere Keratinfasern zutreffen.

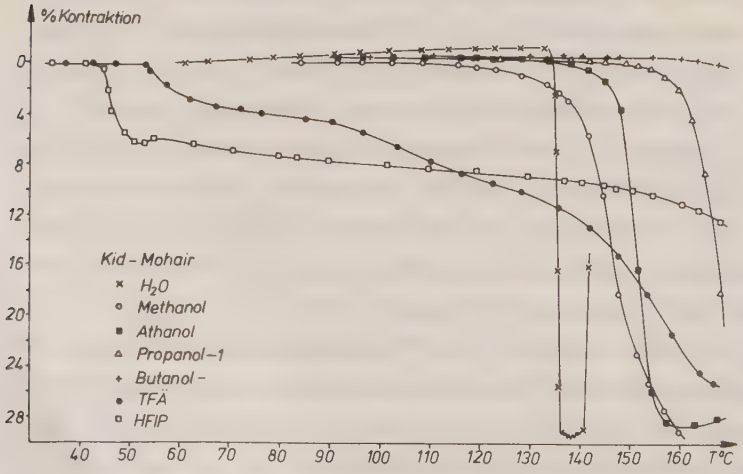


Abb. 25: Kontraktion von Kid-Mohair-Fasern in Alkoholen

Der Abb. 25 ist zu entnehmen, daß sich Mohair-Fasern in den untersuchten Alkoholen ähnlich wie Lincoln-Fasern verhalten. Auch hier steigt mit zunehmender Zahl an C-Atomen in der Alkylkette der Alkohole die Schrumpfungstemperatur der Faser an. Messungen in den fluorierten Alkoholen TFÄ und HFIP zeigen auch hier vergleichbare Ergebnisse zu den Messungen an Lincoln-Fasern. Die Kontraktion der Faser verläuft ebenfalls in einem 2-Stufen-Prozess, wobei sie in HFIP bei 45 °C beginnt und bei 55 °C einen Betrag von 7 % erreicht. Hiernach kontrahiert die Faser nur geringfügig weiter, wobei gegen Meßende die Kontraktion leicht zunimmt. In TFÄ beginnt die erste Kontraktion bei 55 °C, die zweite ab etwa 90 °C, und auch hier nimmt mit ansteigender Temperatur auch der Kontraktionsbetrag deutlich zu. In Propanol-2 und in Butanol-2 zeigen Mohair-Fasern keine Kontraktion, und aus diesem Grund sind die Kurven in der Abbildung nicht eingezeichnet.

Diese Ergebnisse kann man in der gleichen Weise wie bei den Messungen an den Lincoln-Fasern deuten:

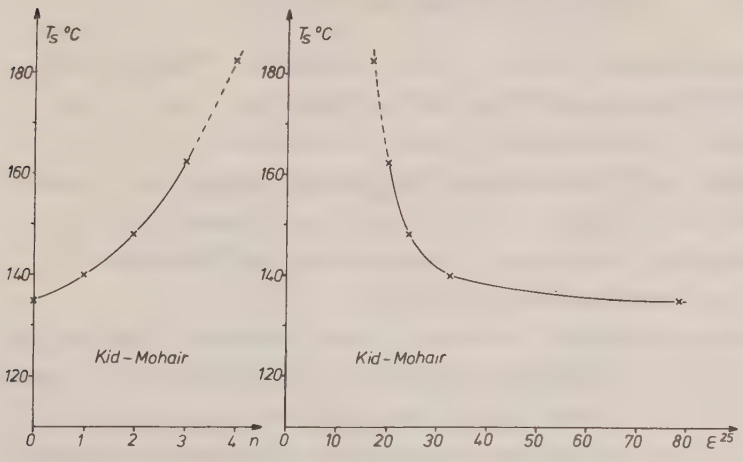


Abb. 26: Schrumpfungstemperaturen von Kid-Mohair-Fasern in Abhängigkeit der Kettenlänge bzw. der DK der Alkohole

In der Reihe der nicht fluorierten Alkohole steigen die T_S-Werte mit der Kettenlänge der primären Alkohole an, was zum einen auf eine geringere Solvatisierung der polaren Fasergruppen schließen lässt. Zum anderen sinkt die Dielektrizitätskonstante der Alkohole mit steigender Zahl an C-Atomen in der Alkylkette der Alkohole, so daß mit abnehmender DK des Lösungsmittels unter anderem die Ausbildung von Salzbrücken begünstigt wird und ihr strukturstabilisierender Beitrag zu der gemessenen Erhöhung der T_S-Werte beiträgt.
Die sekundären Alkohole Propanol-2 und Butanol-2 bewirken keine Faserkontraktion, wobei der Grund hierfür in einer sterischen Hinderung, die keine Wechselwirkung ermöglicht, zu liegen scheint.
In den fluorierten Alkoholen TFÄ und HFIP findet man einen analogen Verlauf der Kontraktion zu den Messungen an Lincoln-Wollfasern, so daß auch hier die Vermutung besteht, daß durch Wechselwirkung der Fluoratome mit apolaren Faserbereichen die erste Kontraktion hervorgerufen wird.

3.5.5. Kontraktionsmessungen an Humanhaaren

Kontraktionsmessungen an Lincoln-Wolle und Kid-Mohair-Fasern in Alkoholen zeigten vergleichbare Ergebnisse, wobei die gemessene T_S-Wert-Erhöhung in den primären Alkoholen durch die Abnahme der DK des Lösungsmittels erklärt werden kann. Desweiteren wurde vermutet, daß die erste Faserschrumpfung in den fluorierten Alkoholen auf Wechselwirkung der Fluoratome u.a. mit apolaren Faserbereichen beruht.
Um diese Annahme zu überprüfen, wurden Kontraktionsversuche mit europäischen Humanhaaren durchgeführt, da Humanhaar sehr matrixreich ist und damit einen relativ hohen Anteil an Aminosäuren mit apolaren Seitenketten besitzt. Der Cystingehalt der untersuchten Haare wurde nach der von ZAHN und TRAUMANN (76) sowie

GERTHSEN (77) modifizierten Methode von FOLIN-SHINOHARA (78,79) ermittelt und durch Aminosäureanalysen überprüft. Die Cysteinbestimmung erfolgte nach der Methode von ELLMAN (80) und DU TOIT (81).

a. Kontraktionsmessungen an nicht reduzierten Humanhaaren

Im ersten Teil der Versuchsreihe wurden nicht reduzierte, europäische Humanhaare eingesetzt, deren Disulfidgehalt zu 18,0 % bestimmt wurde. In der nächsten Abb. 27 ist der Kontraktionsverlauf in den Alkoholen dargestellt:

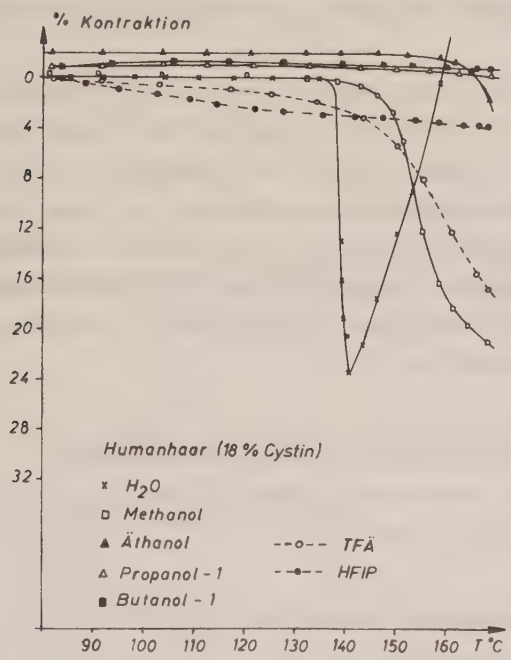


Abb. 27: Kontraktion von Humanhaaren in Alkoholen

Entgegen der Erwartung zeigten die Messungen nicht nur deutlich höhere T_S-Werte in den primären Alkoholen, sondern auch keine erste Schrumpfungstemperatur in den fluorierten Alkoholen im Vergleich zu den Lincoln- und Mohair-Fasern. Konnte bei diesen Fasern noch eine Kontraktion in Propanol-1 gemessen werden, so kontrahieren die Humanhaare in Äthanol erst gegen Meßende. In HFIP beginnen die Fasern erst bei ca. 80 °C zu kontrahieren, wobei der Kontraktionsbetrag leicht ansteigt und bei 167,5 °C einen Wert von etwa 4 % erreicht. Auch in TFÄ ist die erste Kontraktion bei 57 °C nicht mehr zu erhalten, sondern die Humanhaare kontrahieren oberhalb 140 °C, wobei ein T_S-Wert von 147 °C erhalten wird. In den sekundären Alkoholen wird bei Humanhaaren mit 18 % Cystingehalt ebenfalls keine Kontraktion beobachtet.

Der Grund für das unterschiedliche Kontraktionsverhalten der nicht reduzierten Humanhaare im Vergleich zu Lincoln- und Mohair-Fasern dürfte darin liegen, daß Humanhaare mit 18 % Cystin eine hohe Quervernetzungsdichte aufweisen. Aus diesem Grund wurden bei den nächsten Messungen reduzierte und mit Methyljodid blockierte Humanhaare eingesetzt, deren Cystingehalt einmal in vergleichbarer Größenordnung zu Lincoln-Wolle, zum anderen aber deutlich niedriger lag.

b. Kontraktionsmessungen an reduzierten Humanhaaren

Die zur Messung verwendeten Humanhaare hatten folgenden Cystingehalt: 8,0 %, 3,0 % und 2,4 %.

1. Kontraktionsmessungen in primären Alkoholen

In der nächsten Abb. 28 ist das Kontraktionsverhalten der verschieden stark reduzierten Humanhaare in Wasser und in den primären, nicht fluorierten Alkoholen dargestellt:

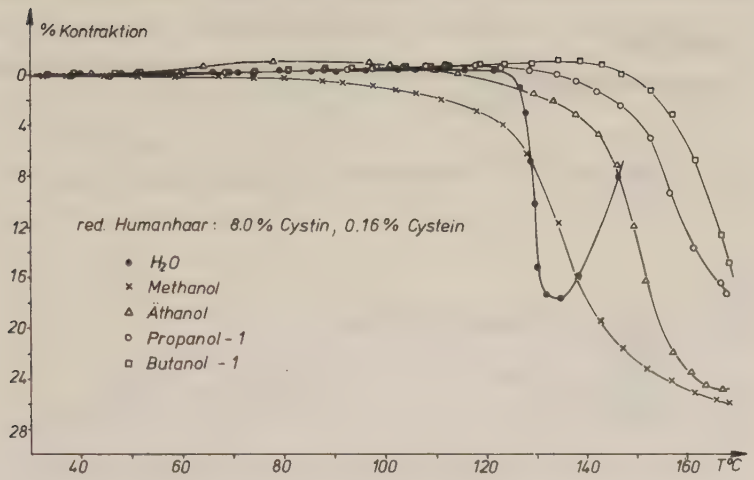


Abb. 28 a

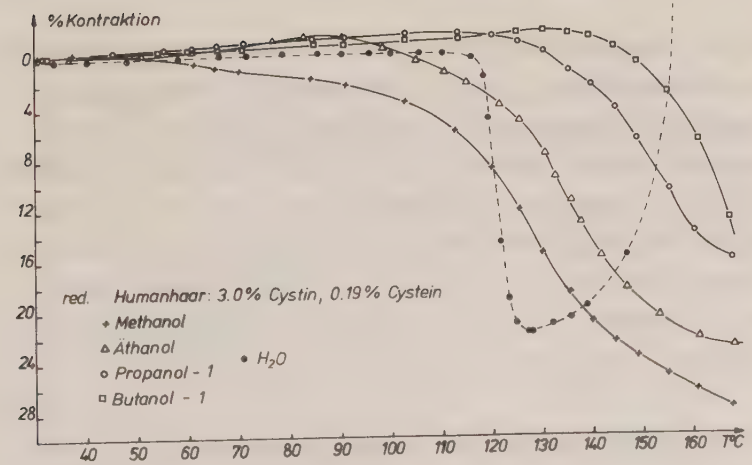


Abb. 28 b

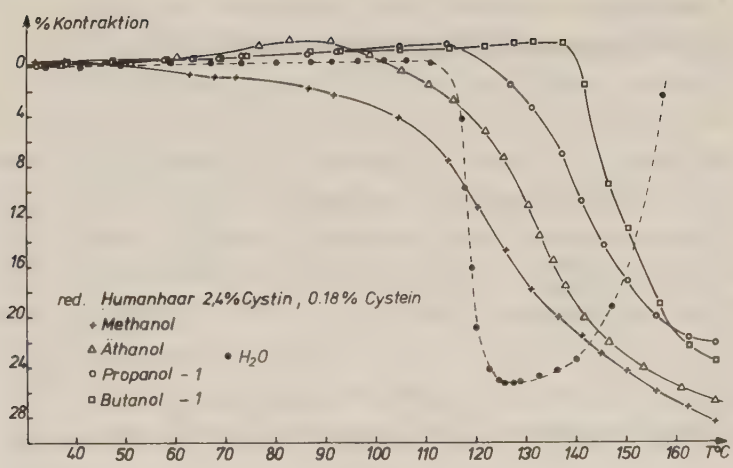


Abb. 28 c

Abb. 28 a-c: Kontraktion reduzierter Humanhaare in primären Alkoholen

Bei den Messungen zeigte sich, daß mit abnehmendem Cystingehalt der Humanhaare die T_S-Werte in den jeweiligen Alkoholen zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden, bzw. daß bei einer beliebigen Temperatur der Kontraktionsbetrag um so größer ist, je niedriger der Disulfidgehalt der Probe ist. Im allgemeinen wird aber auch durch diese Messungen das Kontraktionsverhalten bestätigt, das bei den zuvor beschriebenen Keratinfasern gefunden wurde, d.h. ein Anstieg der T_S-Werte mit wachsender Kettenlänge der Alkohole.

2. Kontraktionsmessungen in sekundären Alkoholen

Konnte bei den bisher untersuchten Keratinfasern in den sekundären Alkoholen Propanol-2 und Butanol-2 keine Faserkon-

traktion gemessen werden, so zeigten die reduzierten Humanhaare auch in diesen Lösungsmitteln eine Kontraktion, deren Verlauf in den Abb. 29 und 30 dargestellt ist:

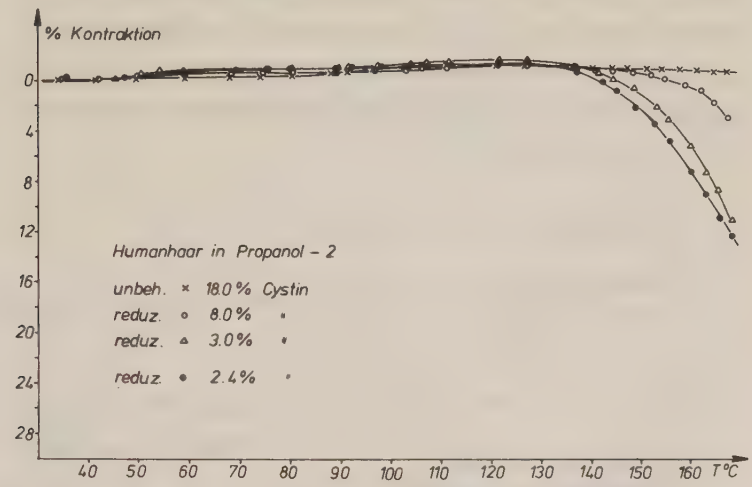


Abb. 29 : Kontraktion von Humanhaaren in Propanol-2

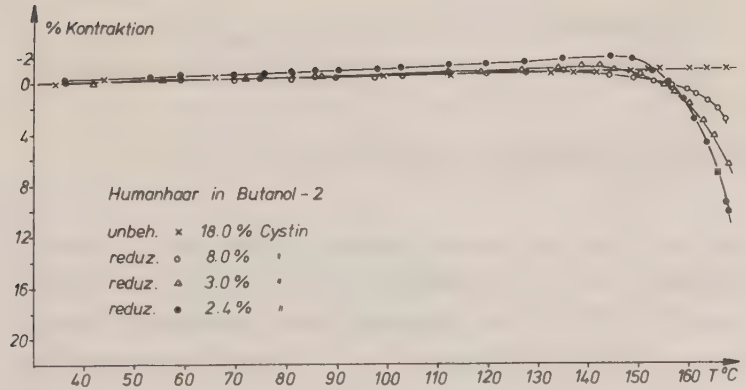


Abb. 30: Kontraktion von Humanhaaren in Butanol-2

3. Kontraktionsmessungen in fluorierten Alkoholen

Kontraktionsmessungen reduzierter Humanhaare in den fluorierten Alkoholen ergaben folgende Ergebnisse: Bei Messungen in TFÄ zeigten diese Fasern die bei Lincoln-Wolle und Mohair-Fasern festgestellte und bei den unbehandelten Humanhaaren ebenfalls erwartete Kontraktion bei ca. 55 °C. Der Kontraktionsverlauf ist in Abb. 31 dargestellt:

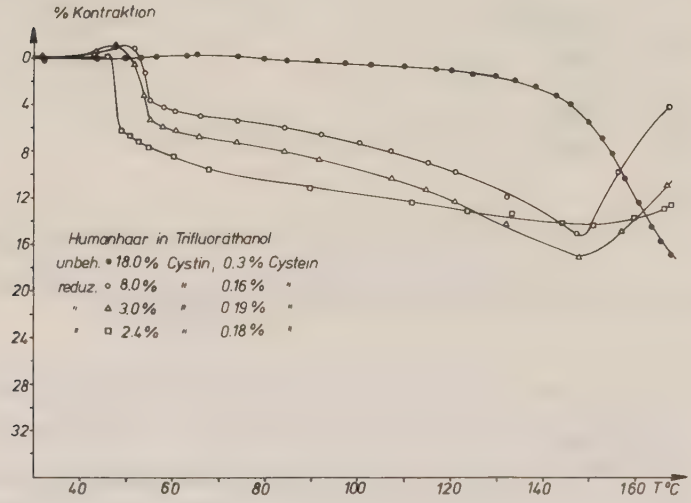


Abb. 31: Kontraktion von Humanhaaren in TFÄ

Auch hier kann man erkennen, daß mit abnehmenden Cystingehalt der Fasern der Kontraktionsbetrag ansteigt, wie dies am Beispiel für 55 °C in Abb. 32 gezeigt wird. Desweiteren kann man erkennen, daß der Cystingehalt des unbehandelten Humanhaares um mehr als 50 % erniedrigt werden muß, bevor eine deutliche Faserschrumpfung eintritt.

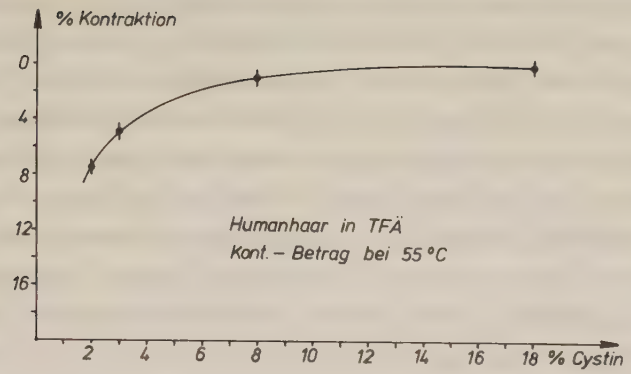


Abb. 32: Kontraktion von Humanhaar bei 55 °C in TFÄ als Funktion des Cystingehalts der Fasern

Messungen in HFIP ergaben im Vergleich zu TFÄ als Lösungsmittel noch deutlichere Ergebnisse. So kontrahierten die reduzierten Humanhaare mit 3,0 und 2,4 % Cystin schon bei Raumtemperatur, so daß hier nur ein zeitabhängiger Kontraktionsverlauf zu beschreiben ist, der in Abb. 33 dargestellt wird:

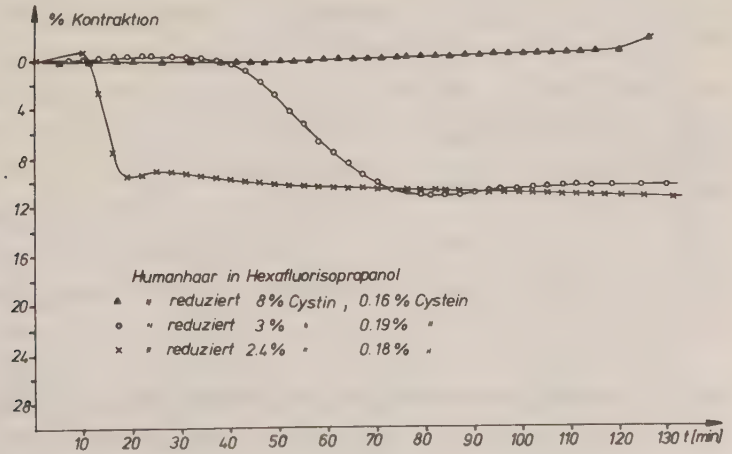


Abb. 33: Zeitabhängige Kontraktion von reduzierten Humanhaaren in HFIP bei Raumtemperatur

Die Kontraktionsergebnisse aus den Untersuchungen an Humanhaaren lassen sich analog zu denen interpretieren, die bei Messungen an Lincoln- und Mohair-Fasern erhalten wurden.

In den primären Alkoholen steigt mit zunehmender Zahl an C-Atomen in der Alkylkette der Alkohole der T_S-Wert an. Hierbei zeigte sich, daß in Abhängigkeit vom Cystingehalt der Faser der T_S-Wert sich ändert, d.h. je niedriger der Cystingehalt der Faser ist, desto niedriger liegt auch der T_S-Wert. In gleichem Sinn steigt auch der Kontraktionsbetrag der Faser bei einer willkürlich herausgegriffenen Temperatur an, d.h. je niedriger der Disulfidgehalt der Probe ist, desto höher ist der Kontraktionsbetrag. Die Abhängigkeit der T_S-Werte von dem jeweiligen primären Alkohol findet eine Erklärung durch die Dielektrizitätskonstanten der Alkohole. Dies ist in Abb. 34 dargestellt:

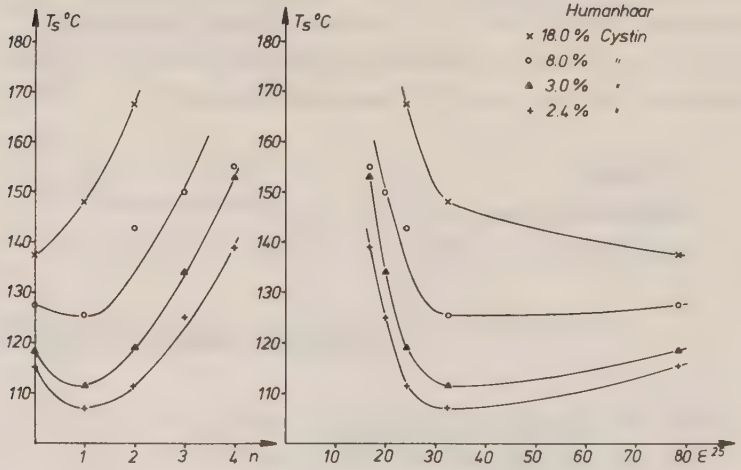


Abb. 34: Schrumpfungstemperaturen von Humanhaaren in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome in der Alkylkette der Alkohole sowie deren Dielektrizitätskonstanten.

Mit steigender Kettenlänge der Alkohole sinkt deren DK, so daß mit abnehmender DK des Lösungsmittels u.a. die Ausbildung von Salzbrücken begünstigt wird und ihr stabilisierender Beitrag zu der gemessenen T_S-Wert-Erhöhung führt. Hinzu kommt, daß mit wachsender Kettenlänge der Alkohole eine geringere Solvatisierung der polaren Gruppen in der Faser wahrscheinlich ist. Der bei gegebenem Cystingehalt der reduzierten Fasern höhere T_S-Wert in Wasser gegenüber Methanol dürfte in der besonderen Stabilisierung der Faser durch hydrophobe Wechselwirkung begründet sein.

In den fluorierten Alkoholen wäre bei nicht reduziertem Humanhaar auch eine erste Schrumpfungstemperatur bei 55 °C zu erwarten gewesen. Es zeigte sich jedoch, daß die Fasern in diesem Lösungsmittel erst oberhalb 80 °C eine Kontraktion zeigen. Der Grund für das Ausbleiben der ersten Faserschrumpfung dürfte darin liegen, daß unbehandeltes Humanhaar mit 18 % Cystingehalt eine sehr hohe Quervernetzungsdichte und damit eine hohe Faserstabilität aufweist. Wird diese Faservernetzung durch Reduktion des Cystingehalts erniedrigt, so zeigen die Fasern in TFÄ die erwartete erste Schrumpfungstemperatur bei 55 °C, in HFIP kontrahieren die stark reduzierten Fasern sogar schon bei Raumtemperatur, und zwar um so eher, je stärker die Fasern reduziert sind. Auch hier lässt sich eine Wechselwirkung der Fluoratome des Alkohols mit apolaren Faserbereichen vermuten, da die vergleichbaren, nicht fluorierten Alkohole erst bei sehr viel höheren Temperaturen eine Faserkontraktion bewirken.

Die Bedeutung der Faserstabilität durch die Cystinvernetzung zeigt sich auch bei Messungen in den sekundären Alkoholen Propanol-2 und Butanol-2. So findet man bei Lincoln- und Mohair-Fasern sowie bei nicht reduziertem Humanhaar keine Faserkontraktion, wo hingegen die reduzierten Haare auch in diesen Lösungsmitteln eine deutliche Kontraktion zeigen. Durch die Erniedrigung der

Cystinvernetzung wird die Faserstabilität so weit vermindert, daß diese Lösungsmittel trotz sterischer Hinderung polare Faserbereiche so weit zu solvatisieren vermögen, daß eine Faserkontraktion eintritt.

3.5.6. Kontraktionsmessungen an Roßhaaren

Superkontraktionsmessungen an Lincoln- und Mohair-Fasern sowie an Humanhaaren in Alkoholen hatten ergeben, daß diese Keratinfasern ein im Prinzip vergleichbares Kontraktionsverhalten aufweisen. Zur Überprüfung und Ergänzung der bisherigen Ergebnisse wurden nun Kontraktionsmessungen an Roßhaaren in Alkoholen durchgeführt, die folgenden Cystingehalt aufwiesen:

a. nicht reduzierte Roßhaare: 13,0 % Cystin
b. reduzierte und mit Methyljodid zur Blockierung behandelte Roßhaare: 2,0 %, 1,4 % und 0,8 % Cystin

1. Kontraktionsmessungen an nicht reduzierten Roßhaaren

Der Kontraktionsverlauf der untersuchten, nicht reduzierten Roßhaare in den verwendeten Alkoholen ist in Abb. 35 gezeigt:

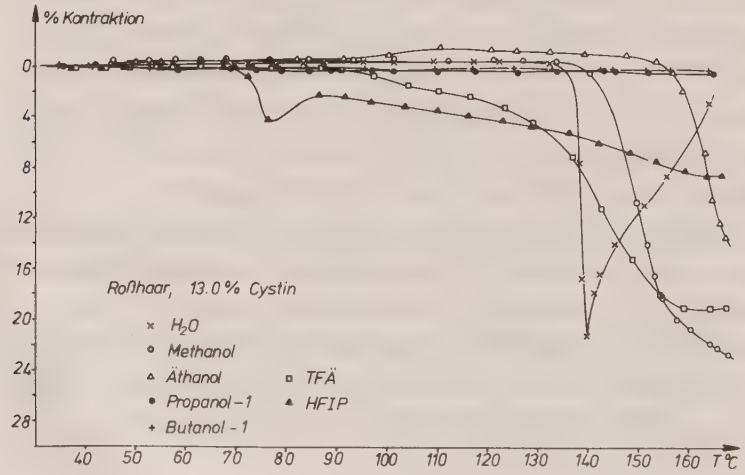


Abb. 35: Kontraktion nicht reduzierter Roßhaare in Alkoholen

Der Abblidung kann man entnehmen, daß die Roßhaare in den Alkoholen einen ähnlichen Kontraktionsverlauf zeigen wie die nicht reduzierten Humanhaare. Auch hier steigt mit zunehmender Kettenlänge der primären Alkohole der T_S-Wert an, wobei in Propanol-1 die Kontraktion erst bei Meßende einsetzt. In den sekundären Alkoholen Propanol-2 und Butanol-2 wird keine Faserkontraktion gefunden, und aus diesem Grund sind die Kontraktionskurven in der Abbildung nicht eingezeichnet. In TFÄ beginnt eine Faserkontraktion ab 100 °C, die ab 130 °C deutlich ansteigt, in HFIP findet man eine erste Kontraktion bei 73 °C, wobei die Faser um etwa 4 % schrumpft. Hiernach dehnt sie sich wieder um 1-1,5 % aus, um ab 90 °C stetig bis zum Meßende zu kontrahieren. Allen Fasern ist gemeinsam, daß sie bei Meßende ihre Maximalkontraktion noch nicht oder gerade (in TFÄ) erreicht haben. Ein Vergleich der T_S-Werte zeigt, daß diese zwischen denen von Lincoln- und Mohair-Fasern auf der einen, und Humanhaaren auf der anderen Seite liegen, was in guter Übereinstimmung mit dem Cystinwert von 13 % ist.

2. Kontraktionsmessungen an reduzierten Roßhaaren

Die zur Messung verwendeten Roßhaare hatten folgenden Cystingehalt: 2,0 %, 1,4 % und 0,8 %.

a. Messungen in primären Alkoholen

In der nächsten Abbildung ist das Kontraktionsverhalten der verschieden stark reduzierten Roßhaare in Wasser und in den primären, nicht fluorierten Alkoholen gezeigt:

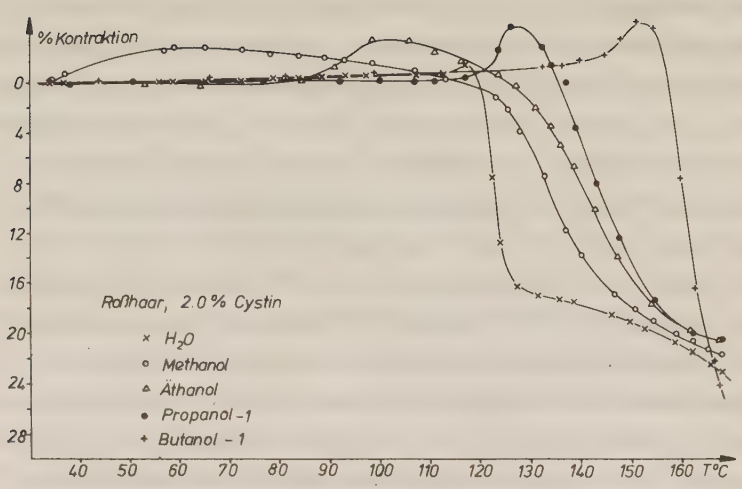


Abb. 36 a

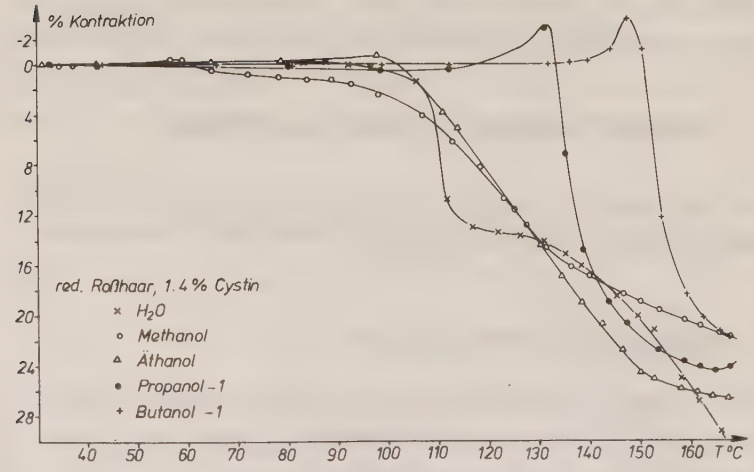


Abb. 36 b

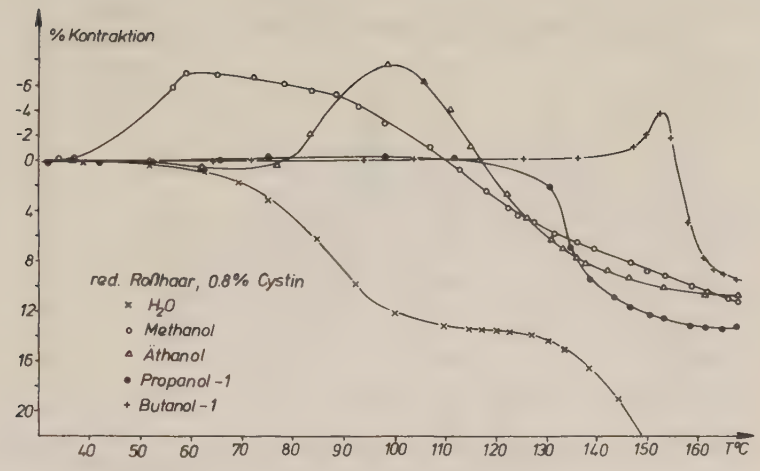


Abb. 36 c

Abb. 36 a-c: Kontraktion reduzierter Roßhaare in primären, nicht fluorierten Alkoholen

Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, zeigen die reduzierten Roßhaare im Prinzip das Kontraktionsverhalten, das auch bei den reduzierten Humanhaaren gefunden wurde. Die teilweise starke Faserausdehnung beruht darauf, daß die Fasern zu Meßbeginn stark gebogen waren, sich aber vor der Kontraktion unter deutlicher Quellung streckten. In den primären Alkoholen erhöhen sich die T_S-Werte mit der Kettenlänge der Alkohole. Da in gleichem Sinn die DK der Lösungsmittel abnehmen, kann die T_S-Wert-Erhöhung auch hier darauf zurückgeführt werden, daß die Ausbildung von Salzbrücken in der Faser mit abnehmender DK begünstigt wird, wodurch die Faserstabilität erhöht wird. Der Beitrag, der durch die Cystinvernetzung zur Faserstabilität geleistet wird, zeigt sich darin, daß die T_S-Werte in dem jeweiligen Alkohol um so niedriger liegen, je geringer der Cystingehalt der untersuchten Fasern ist. In Abb. 37 ist dies dargestellt:

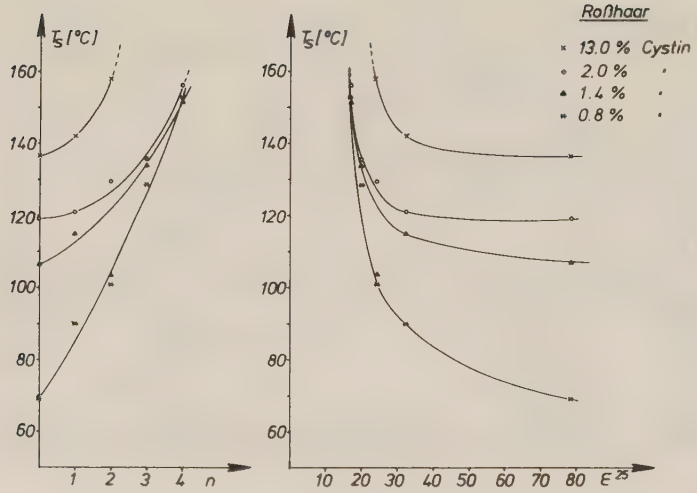


Abb. 37: Schrumpfungstemperaturen von Roßhaaren als Funktion der Kettenlänge der primären Alkohole sowie deren DK

b. Messungen in sekundären Alkoholen

Bei Messungen an reduzierten Roßhaaren zeigte sich, daß auch diese in den sekundären Alkoholen Propanol-2 und Butanol-2 einer Faserschrumpfung unterliegen, die in Butanol-2 erst bei Meßende einsetzt. In Abb. 38 ist das Kontraktionsverhalten in Propanol-2 gezeigt:

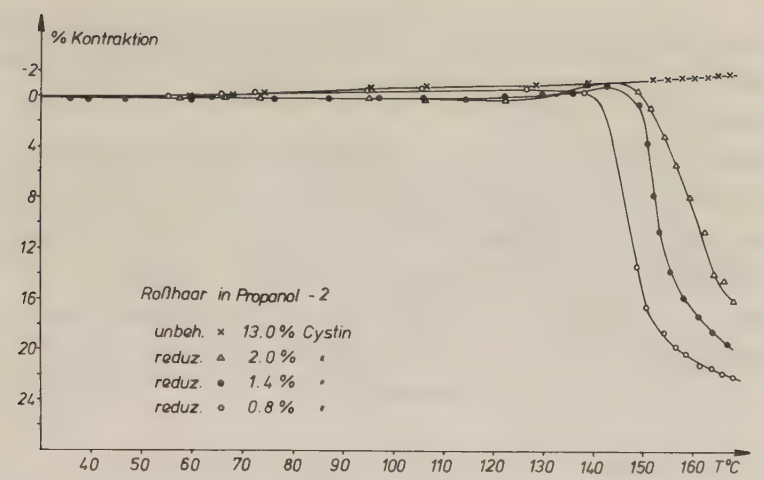


Abb. 38: Kontraktion von Roßhaaren in Propanol-2

c. Messungen in fluorierten Alkoholen

Konnte an nicht reduzierten Roßhaaren eine deutliche Faserschrumpfung in TFÄ erst oberhalb 120 °C gemessen werden, so liegen die T_S-Werte der reduzierten Haare in diesem Lösungsmittel bei den erwarteten, niedrigen Temperaturen, wie Abb. 39 zeigt:

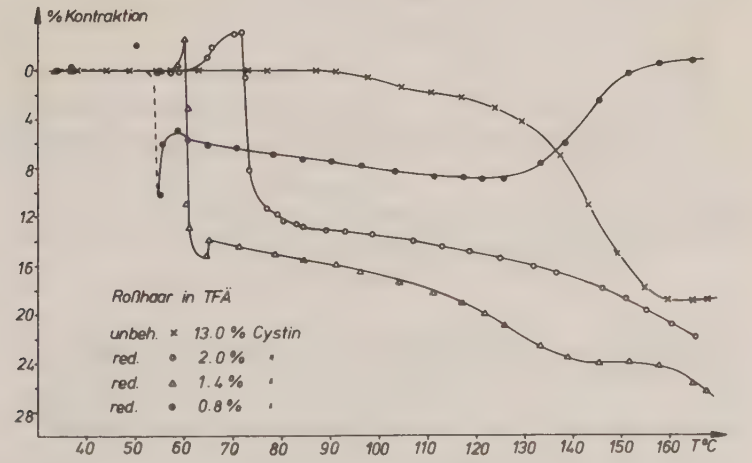


Abb. 39: Kontraktion von Roßhaaren in TFÄ

Auch hier zeigt sich, daß die T_S-Werte mit abnehmendem Cystingehalt der Roßhaare zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben werden.

In HFIP stellen sich ebenso wie bei den reduzierten Humanhaaren noch deutlichere Ergebnisse im Vergleich zu TFÄ als Lösungsmittel ein. So kann bei Roßhaar mit 2,0 % Cystin noch eine erste Faserschrumpfung bei 37,5 °C beobachtet werden, wo hingegen die Fasern mit 1,4 % und 0,8 % Cystin schon bei Raumtemperatur kontrahieren. Die Abb. 40 zeigt das zeitabhängige Kontraktionsverhalten dieser Fasern bei Raumtemperatur:

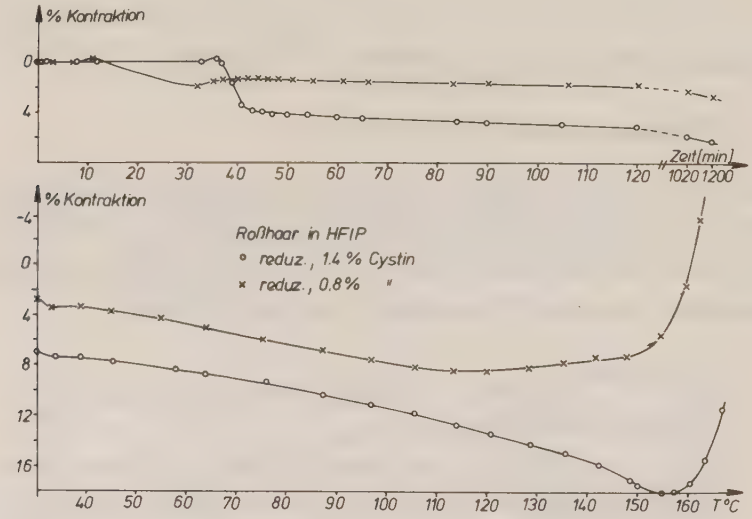


Abb. 40: Zeit- und temperaturabhängige Kontraktion von reduzierten Roßhaaren in HFIP

Heizt man diese bei Raumtemperatur vorkontrahierten Fasern dann mit 45 °C/h auf, so kontrahieren sie stetig weiter und erreichen bei 150 °C ihr Kontraktionsmaximum. Anschließend dehnen sie sich wieder aus.

Die Kontraktionsmessungen in den fluorierten Alkoholen bestätigen die Ergebnisse, die an Humanhaaren erhalten wurden. Auch hier lässt sich vermuten, daß durch Wechselwirkung der Fluoratome u.a. mit apolaren Faserbereichen die frühe Faserschrumpfung hervorgerufen wird, wobei des T_S-Wert der stark reduzierten Fasern in HFIP sogar unterhalb der Raumtemperatur liegt. Aufgrund des hohen Cystingehalts der nicht reduzierten Roßhaare kontrahieren diese zwar nicht bei niedrigen Temperaturen, jedoch weist die erste Kontraktion in HFIP bei 73 °C auf die o.a. Wechselwirkung der Fluoratome hin.

3.6. Aminosäureanalyse von Keratinfasern

a. Bestimmung des Cystingehalts von Humanhaaren

Das Prinzip der Aminosäureanalyse wurde schon in Abschnitt 3.1. beschrieben. Da von den untersuchten Keratinfasern die Cystinwerte von Lincoln-Wolle, Kid-Mohair-Fasern, Roßhaaren und unbehandelten Humanhaaren vorlagen, wurden durch Aminosäureanalysen der Disulfidgehalt der untersuchten reduzierten Humanhaare ermittelt. Die vorliegenden Humanhaare wiesen folgenden Cystingehalt auf:

1. unbehandeltes Humanhaar: 17,5 % Cystin
2. 5 Stunden reduziertes Humanhaar: 7,6 % Cystin
3. 22 Stunden reduziertes Humanhaar: 3,0 % Cystin
4. 32 Stunden reduziertes Humanhaar: 2,4 % Cystin

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen diese Cystinwerte sehr gut mit den photometrisch ermittelten Werten überein.

b. Bestimmung des Cystingehalts von lösungsmittelbehandelten Humanhaaren

Um zu überprüfen, ob die bei den Messungen in den fluorierten Alkoholen gefundene Kontraktion der Humanhaare auf einem Cystinabbau der Faser beruht, wurden zur Kontrolle Aminosäureanalysen

durchgeführt. Hierzu wurde unbehandeltes Humanhaar (18 % Cystin) sowie zwei reduzierte Humanhaarproben (8,0 % Cystin und 2,4 % Cystin) in TFÄ und in HFIP einmal bis 55 °C (= 1. Kontraktionsstufe), zum anderen bis 132,5 °C (= 2. Kontraktionsstufe) erhitzt (Aufheizgeschwindigkeit = 45 °C/h) und anschließend der Cystingehalt der Proben ermittelt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Cystinwerte zusammengestellt:

% Cystin				
ohne Lsgm.	bei 55 °C in TFÄ	bei 132,5 °C in TFÄ	bei 55 °C in HFIP	bei 132,5 °C in HFIP
17,5	17,6	15,9	17,5	13,7
7,6	7,0	6,5	7,1	6,6
2,4	2,3	2,3	2,4	2,9

Tab. 4: Cystingehalt von unbehandelten sowie in TFÄ und in HFIP kontrahierten Humanhaaren

Aufgrund der erhaltenen Cystinwerte kann man sagen, daß beim Aufheizen auf 55 °C sowohl in TFÄ als auch in HFIP sich der Cystingehalt der Proben nicht oder nur unwesentlich ändert, was darauf hindeutet, daß die in diesen Lösungsmitteln beobachtete Kontraktionsstufe nicht durch einen Cystinabbau bedingt ist. Beim Aufheizen auf 132,5 °C wird in TFÄ und in HFIP bei den nicht reduzierten Humanhaaren ein deutlicher Cystinverlust festgestellt. Bei reduzierten Humanhaaren kann dieser Abbau nicht gemessen werden, da aufgrund der schwierigen Auswertung der kleinen Cystinpeaks im Aminosäurechromatogramm die Fehlerbreite relativ groß ist. Der bei den nicht reduzierten Fasern ermittelte Cystinverlust deutet aber darauf hin, daß bei den hohen Temperaturen ein solvolytischer Cystinabbau erfolgt.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im ersten Teil synthetische Fasern aus Poly- α -aminosäuren dargestellt, die in gewisser Hinsicht als Modellsubstanzen für Keratinfasern angesehen werden können. Durch thermomechanische Analyse konnte gezeigt werden, daß beim Aufheizen der Fasern in Luft keine Konformationsumwandlungen stattfinden, die mit einer Längenänderung der Probe verbunden sind. Gleichzeitig wurde durch diese Messung die hohe Temperaturbeständigkeit der hergestellten Polymeren gezeigt. Superkontraktionsmessungen in organischen Lösungsmitteln ergaben, daß α -helicale Fasern aus Poly-L-alanin nur in TFÄ und in DMSO kontrahieren, in HFIP ist Poly-L-alanin unter Beibehaltung teilweiser α -helicaler Konformation löslich. Fasern aus Poly-L-leucin ergaben eine spontane Kontraktion in TFÄ und in HFIP, wobei Röntgenanalysen zeigten, daß die α -helicale Struktur selbst in dem kontrahierten Zustand weitgehend beibehalten wird.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Kontraktionsmessungen an α -Keratinfasern durchgeführt. Aufgrund thermomechanischer Analysen lufttrockener Wollfasern wurde keine mit einer Längenänderung einhergehende Konformationsumwandlung festgestellt. Die in dem Temperaturbereich 20-80 °C gemessene Faserkontraktion konnte auf eine Faserquellung durch Wasser bzw. Lösungsmittel zurückgeführt werden, d.h. durch Verdampfen des absorbierten Mediums beim Aufheizen trocknet die Faser unter geringer Kontraktion. Diese Kontraktion findet nicht statt, wenn die Probe in einer trockenen Inertgasatmosphäre aufgeheizt wird, und sie ist reversibel, sobald die Faser wieder Wasser bzw. Lösungsmittel aufnehmen kann.

Superkontraktionsmessungen an Lincoln-Wolle, Kid-Mohair-Fasern, Roß- und Humanhaaren in den primären Alkoholen Methanol, Äthanol, Propanol-1 und Butanol-1 haben gezeigt, daß mit stei-

gender Zahl an C-Atomen in der Alkylkette der Alkohole die Schrumpfungstemperaturen aller Keratinfasern ansteigen. Diese T_S-Wert-Erhöhung ist abhängig von der Dielektrizitätskonstanten der jeweiligen Alkohole, da mit deren wachsender Kettenlänge ihre DK-Werte sinken. In Systemen mit niedriger Dielektrizitätskonstanten aber wird u.a. die Ausbildung von Salzbrücken begünstigt, so daß aus diesem Grund die Schrumpfungstemperaturen der Keratinfasern mit der Kettenlänge der Alkohole ansteigen. Hierzu kommt, daß die längerkettigen Alkohole aus sterischen Gründen weniger in der Lage sind, die polaren Faserbereiche unter Destabilisierung der Faserstruktur zu solvatisieren.

In den sekundären Alkoholen Propanol-2 und Butanol-2 konnte keine Faserkontraktion gemessen werden, sofern deren Cystingehalt hinreichend hoch war. Eine Erklärung hierfür sind nicht nur ihre noch geringeren DK-Werte als die vergleichbaren, primären Alkohole, sondern auch die Tatsache, daß ihre OH-Gruppe aufgrund sterischer Hinderung nicht oder nur in sehr geringem Maße in der Lage ist, mit den polaren Faserbereichen in Wechselwirkung zu treten.

In den fluorierten Alkoholen Trifluoräthanol und Hexafluorpropanol-2 zeigte sich bei Superkontraktionsmessungen an Lincoln- und Mohair-Fasern ein deutlicher Unterschied in den T_S-Werten im Vergleich zu den analogen, nicht fluorierten Alkoholen. So zeigten die Fasern eine erste Kontraktion in dem Bereich zwischen 45 °C und 55 °C, wo hingegen in den nicht fluorierten Alkoholen eine um 100 °C höhere (in Äthanol) bzw. keine Faserkontraktion (in Propanol-2) gemessen wurde. Diese deutliche Erniedrigung der T_S-Werte in den fluorierten Alkoholen ist sowohl von der Temperaturlage, als auch vom Betrag der Kontraktion vergleichbar mit Messungen in Dimethylsulfoxid. Auch hier wird eine erste Faserschrumpfung bei 60 °C gefunden, die von

EBERT und WENDORFF (36) dahingehend interpretiert wurden, daß DMSO aufgrund seiner besonderen Eigenschaften nicht nur in der Lage ist, polare Bereiche der Faser besser als z.B. Wasser zu solvatisieren, sondern auch mit apolaren Fasergruppen in Wechselwirkung treten kann, worauf möglicherweise die gemessene Faserschrumpfung bei niedriger Temperatur beruht. Die fluorierten Alkohole sind nun aufgrund der großen Elektronegativität ebenfalls stark polare Substanzen, sie sollten somit nicht nur polare Gruppen in der Faser sehr gut solvatisieren können, sondern auch mit apolaren Faserbereichen wechselwirken, worauf die niedrigen T_S-Werte hindeuten. Hierfür spricht nicht nur der direkte Vergleich mit den nicht fluorierten Alkoholen, sondern auch die Tatsache, daß die DK-Werte nahezu identisch sind.

Diese Vermutung wird durch die zuvor erwähnten Kontraktionsmessungen mit α-helicalen Fasern aus Poly-L-alanin und Poly-L-leucin bestätigt. Wie oben erwähnt, kontrahieren die Alaninfasern nur in TFÄ und in DMSO, nicht aber in Formamid und in N-Methylformamid. In HFIP sind sie zudem unter Beibehaltung partiell α-helicaler Bereiche löslich. Wäre aber nur die DK des Lösungsmittels allein für die Faserkontraktion maßgebend, so sollte man in FA und in MFA mit ihren extrem hohen DK-Werten eine Kontraktion erwarten, die aber nicht eintritt. Zudem besitzt Poly-L-alanin nur die apolare Methylseitengruppe, so daß man vermuten kann, daß die hier beobachtete Faserkontraktion u.a. auf Wechselwirkung der Fluoratome der Alkohole mit den apolaren Seitenketten beruht. Ergänzt wird dies zusätzlich durch Kontraktionsmessungen an Poly-L-leucin, wobei die Fasern, wie oben beschrieben, eine spontane Kontraktion zeigen, sobald sie mit den fluorierten Alkoholen in Kontakt kommen. In Poly-L-leucin aber wird die Polypeptidkette weitgehend von der sperrigen und apolaren Isobutylseitenkette abgeschirmt, so

daß im wesentlichen nur diese mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung terten kann.
Diese Vermutungen werden durch Messungen an Humanhaaren ergänzt und bestätigt. Zwar zeigt nicht reduziertes Humanhaar keine erste Faserschrumpfung bei niedrigen Temperaturen, wie aufgrund des relativ hohen Matrixgehalts und damit hohen Gehalts an Aminosäuren mit apolaren Seitenketten zu erwarten gewesen wäre. Der Grund hierfür dürfte in dem hohen Cystingehalt der Fasern mit 18 % und der damit verbundenen starken Quervernetzung liegen. Wird aber reduziertes und durch Behandlung mit Methyljodid blockiertes Humanhaar zur Messung eingesetzt, so kontrahieren die Fasern in TFÄ in dem erwarteten Temperaturbereich, in HFIP sogar teilweise bei Raumtemperatur. Gleiches gilt entsprechend für nicht reduziertes bzw. reduziertes und blockiertes Roßhaar. Die eben angesprochene Bedeutung der Cystinvernetzung für die Faserstabilität zeigt sich auch bei den Messungen in den nicht fluorierten Alkoholen. Wie die Kontraktionsmessungen an Roß- und Humanhaaren zeigten, liegen die T_S-Werte in den jeweiligen Alkoholen um so niedriger, je geringer der Cystingehalt der Keratinfasern ist. Desweiteren konnte auch in den sekundären Alkoholen Propanol-2 und Butanol-2 eine Faserkontraktion bei den reduzierten Roß- und Humanhaaren gemessen werden. Dies ist darrauf zurückzuführen, daß durch den geringen Cystingehalt der Fasern ihre Stabilität durch Quervernetzungen beträchtlich vermindert ist. Somit aber sind nun auch die sekundären Alkohole trotz geringer Dielektrizitätskonstanten und sterischer Hinderung in der Lage, polare Faserbereiche so zu solvatisieren, daß, wenn auch erst bei relativ hohen Temperaturen, eine Superkontraktion der Fasern auftritt.
In der nachfolgenden Tabelle sind die gemessenen T_S-Werte der untersuchten Keratinfasern in den Alkoholen zusammengestellt.

	DK	Lincoln 8,9 % Cystin	Mohair 10,6 % Cystin	HH 18,0 % Cystin	red. HH 8,0 % Cystin	red. HH 3,0 % Cystin	red. HH 2,4 % Cystin	RH 13,0 % Cystin	red. RH 2,0 % Cystin	red. RH 1,4 % Cystin	red. RH 0,8 % Cystin
LM	ε^{25}	T_S °C									
Wasser	78,5	138,0	135,0	138,5	126,0	117,5	114,5	136,5	119,0	107,0 138,0	69,0 137,5
Methanol	32,6	142,5	140,0	148,5	125,0	111,0	107,0	142,5	121,0	115,0	90,0
Äthanol	24,3	151,5	148,0	>167,5	143,0	119,0	114,0	158,0	129,5	103,5	101,0
Propanol-1	20,1	163,0	162,5	---	150,0	134,0	122,0	>167,5	137,0	134,0	129,0
Butanol-1	17,1	(173,0)	(182,5)	---	154,0	147,0	141,0	---	156,0	151,5	152,5
Propanol-2	18,3	---	---	---	>167,5	155,0	140,0	---	153,0	149,0	145,0
Butanol-2	15,8	---	---	---	>167,5	160,0	156,0	---	>167,5	164,0	164,0
TFÄ	26,1	56,0 130,0	54,0 148,0	147,0	55,0	50,0	48,0	132,5	72,0	60,0	53,0
HFIP		50,0 >160,0	45,0 >160,0	>160,0	50,0 >160,0	20,0	20,0	72,5	37,5	20,0	20,0

Tab. 5: Übersicht über die Schrumpfungstemperaturen von Keratinfasern in Alkoholen; DK-Literaturwerte nach (82). Die umklammerten Werte sind extrapoliert.

5. Experimenteller Teil

5.1. Darstellung der Substanzen

5.1.1. Reinigung der Lösungsmittel zur NCA - Darstellung

THF (83): Zur Reinigung wird THF etwa 3 Stunden mit 10 Gew.-% conc. HCl unter Rückfluß gekocht, wobei gleichzeitig ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet wird. Anschließend wird zu der erkalteten Lösung zur Neutralisation der HCl vorsichtig festes KOH gegeben. Zur Trocknung des THF wird weiteres KOH zugegeben und mindestens 24 Stunden stehengelassen. Hierauf wird abfiltriert, in einer Apparatur unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß destilliert (Kp = 65,5 °C) und aus der Vorlage in einer Säule über Molekularsieb (Fa. Merck, Porengröße 4 Å) mindestens einen Tag lang getrocknet.

Dioxan (83): Zur Reinigung kocht man Dioxan wie THF mit HCl. Danach wird die organische Phase abgetrennt und, wie unter THF beschrieben, weiter aufgearbeitet und getrocknet (Kp = 101 °C). Für spezielle Zwecke wurde das so erhaltene Dioxan nochmals unter Feuchtigkeitsausschluß mit Benzophenon über Na / K am Rückfluß gekocht, destilliert und sofort eingesetzt.

n-Heptan: Das chemisch rein erhältliche n-Heptan wird nach Vortrocknung destilliert (Kp = 98,8 °C) und über Molekularsieb mit 4 Å Porenweite getrocknet. Um den Verbrauch an n-Heptan möglichst niedrig zu halten, wird es aus den NCA-Mutterlaugen durch Behandlung mit conc. KOH-Lösung und fraktionierter Destillation zurückerhalten.

Alle vorstehend beschriebenen Lösungsmittel wurden in speziellen Vorratsflaschen (mit Lichtschutzfärbung für THF und Dioxan) aufbewahrt, aus denen der Inhalt mit getrocknetem Stickstoff gedrückt werden konnte.

DCE : DCE (chemisch rein, Fa. Riedl-de Haen) wurde über P_2O_5 im Vakuum destilliert (Kp_{14} = 96 °C) und sofort eingesetzt.

Chlorameisensäurebenzylester (90-95 %-ig, Fa. Fluka) wurde ohne weitere Aufarbeitung zur Reaktion verwendet.

5.1.2. Darstellung und Reinigung der Reagenzien zur NCA-Herstellung

L-Alanin : L-Alanin (für biochem. Zwecke, Fa. Merck) wurde ohne weitere Aufarbeitung in einer Mikro-Schnellmühle (Fa. Retsch) fein pulverisiert, bei 105 °C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet und eingesetzt.

S-Cbo-cystein (39) : In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter werden 49 g = 0,28 Mol L-Cysteinhydrochlorid-monohydrat (krist. reinst, > 95,5 %, Fa. Serva) in 500 ml H_2O gelöst und mit 50 ml Diäthyläther überschichtet. Unter ständigem Rühren und Eiskühlung wird zuerst 42 g = 0,28 Mol Natriumbikarbonat portionsweise zugesetzt, und hierauf werden 43 g = 0,25 Mol Chlorameisensäurebenzylester auf einmal zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 Stunde unter heftigem Rühren bei 0 °C gehalten. Danach wird die Temperatur für 3 Stunden auf 10 °C gesteigert und anschließend läßt man die Reaktion noch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiterlaufen. Das entstandene S-Cbo-cystein wird abgesaugt, mit kaltem Wasser und Aceton gewaschen, und hierauf, um Unreinheiten zu entfernen, mit 100 ml Aceton refluxiert. Anschließend wird heiß filtriert, mit Diäthyläther gewaschen und im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 38,8 g = 61 % d. Th. (Lit.: 63,5 %)
Fp = 175 °C (Lit.: 176 °C)

5.1.3. Trocknung der Geräte:

Da bei der Darstellung der NCA und deren Polymerisation unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß, wurden alle verwendeten Glasgeräte in einem Trockenofen bei 300 °C im Vakuum 2 Stunden ausgeheizt. Nach Erkalten wurde der Ofen über ein P_2O_5-Trockenrohr belüftet und die Glasgeräte sofort fettfrei verschlossen.

Die zur Darstellung der NCA verwendete Apparatur (siehe Abb. 41) wurde mit trockenem N_2 gespült, etwas THF in den Reaktionskolben gegeben und Phosgen in die Apparatur geleitet, um Restfeuchtigkeit zu zersetzen. Beim Beschicken bzw. Entleeren wurde ebenfalls unter N_2 gearbeitet, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden.

Der zur Reinigung der NCA verwendete Rotationsverdampfer wurde durch Ausheizen unter Vakuum und Belüften mit trockenem N_2, auch bei Wechsel der Vorlage, ebenfalls feuchtigkeitsfrei gehalten. Auch hier wurden alle Schliffteile, wie auch bei der NCA-Apparatur, durch Verwendung von Teflonküken bzw. Teflonmanschetten fettfrei gehalten.

5.1.4. Darstellung der NCA

Die Darstellung der NCA beruht auf dem von FUCHS (41) beschriebenen Verfahren. Zur Darstellung der NCA von L-Alanin und S-Cbo-L-cystein wird die in Abb. 41 (64) gezeigte Apparatur verwendet.

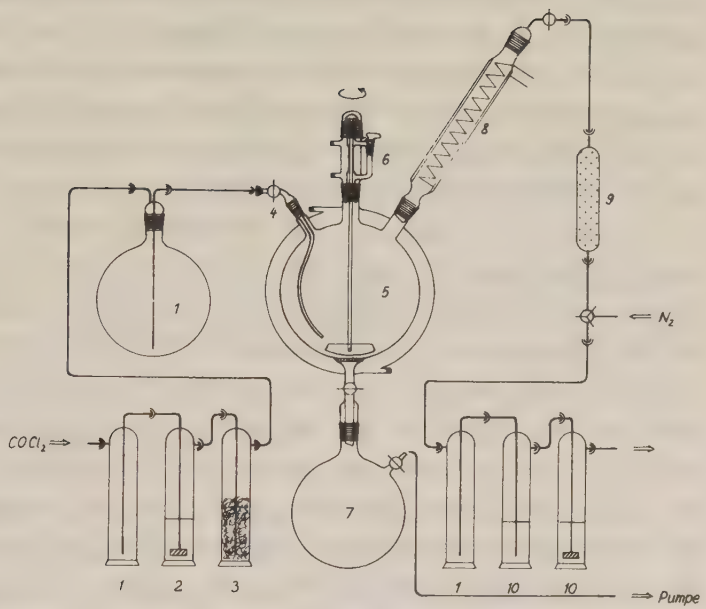


Abb. 41: Apparatur zur NCA - Herstellung

1 Sicherheitsgefäße
2 Waschflasche mit conc. H_2SO_4 zur Trocknung von Phosgen
3 Waschflasche mit Glaswolle zur Rückhaltung von Aerosolen
4 Gaseinleitungsrohr
5 temperierbarer Reaktionskolben
6 Vakuumrührverschluß
7 Vorlage
8 Intensivkühler
9 P_2O_5 - Trockenrohr
10 Waschflaschen mit 20 %-iger KOH-Lösung zur Vernichtung von Phosgen und HCl

In den temperierbaren Reaktionskolben wurden die jeweiligen Aminosäuren sowie THF als Lösungsmittel eingefüllt, wobei die Konzentration an Aminosäure 40 g/l Lösungsmittel nicht übersteigen sollte. Bei höheren Konzentrationen hatte sich gezeigt, daß die Reaktion von Aminosäure mit Phosgen zu einem gelblichen, nicht kristallisierbaren Öl führte, das sich nicht weiter aufarbeiten und verwenden ließ. Zu Beginn der Reaktion wurde bei Raumtemperatur unter intensivem Rühren getrocknetes Phosgen in die Suspension geleitet. Nach etwa 15-20 min wird die Reaktionstemperatur dann auf maximal 45 °C erhöht, wobei gleichzeitig der Phosgenstrom stark reduziert wird. Nicht umgesetztes Phosgen sowie der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff wird am Ausgang der Apparatur in zwei Waschflaschen mit 20 %-iger KOH-Lösung vernichtet. Da sich das entstehende NCA der Aminosäure quantitativ in dem Lösungmittel THF löst, ist das Reaktionsende dann erreicht, wenn die Lösung klar geworden ist. Die Reaktionszeiten betrugen bei Alanin etwa drei Stunden, bei S-Cbo-cystein ca. 20 min. Die lange Reaktionszeit zur Herstellung des Alanin-NCA findet vermutlich eine Erklärung darin, daß das Ausgangsprodukt vor der Umsetzung zu fein pulverisiert wurde, wodurch es sich beim Kontakt mit dem Lösungsmittel wieder zusammenballte.

Die farblose, teils auch gelbliche Lösung wurde über die eingeschmolzene G-3 Glasfritte in einen Stickstoffkolben gesaugt, wobei sich zwischen Wasserstrahlpumpe und Kolben ein P_2O_5 - Trockenrohr befand. Zur Reinigung des Reaktionsgefäßes genügt es im allgemeinen, diesen mehrmals unter heftigem Rühren mit THF zu spülen. Bei starken Verunreinigungen wurde Chromschwefelsäure verwendet.

Um restliches Phosgen und HCl zu entfernen, wurde die so erhaltene NCA-Lösung am Rotavapor bis zur Trockne eingedampft und wieder in der notwendigen Menge THF gelöst. Dieser Vorgang

wurde mehrmals wiederholt und anschließend das NCA mit einem Überschuß von n-Heptan gefällt. Das erhaltene, weiße bis leicht gelbliche NCA der Aminosäure wird in eine Stickstofffritte abgesaugt, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus THF/n-Heptan gereinigt und bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das NCA konnte dann ohne Zersetzungserscheinungen mehrere Monate bei -20 °C aufbewahrt werden.

Ausbeute: L-Alanin-NCA: > 90 %, Fp=90 °C u.Zs. (Lit. 90-92 °C)
S-Cbo-L-cystein-NCA: > 70%, Fp = 74 °C u.Zs. (Lit. 75 °C)

5.1.5. Polymerisation

In Anlehnung an das von NOGUCHI (45) beschriebenen Verfahren wurde die Polymerisation im Druckgefäß aus Duranglas mit 5 mm Wandstärke durchgeführt. Hierfür wurde unter Stickstoff das Aminosäure-NCA und Dioxan als Lösungsmittel eingefüllt und das Gefäß durch einen NS 29 Stopfen mit Teflonmanschette und Sicherheitsbügel fest verschlossen, wobei aus Sicherheitsgründen das Gefäß höchsten zu 70 Vol.-% gefüllt wurde. Die Lösungen wurden dann 6-7 Tage in einem Heizschrank bei 75-80 °C gehalten und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene, weiße Polymere war sehr voluminös und teilweise gummiartig. Zur Reinigung wurde es mit Dioxan gewaschen, mit heißem Methanol versetzt, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten waren größer als 99 %.
Im einzelnen wurden folgendende Polymere und Copolymere hergestellt:

Polymerisat	Einwaage-NCA g		Dioxan ml
	L-Alanin	S-Cbo-L-cystein	
PLA	25,00	---	162,0
Copol 99:1	22,78	0,56	151,0
Copol 95:5	21,86	2,81	160,0
Copol 90:10	20,71	5,62	170,5
Copol 80:20	18,41	11,25	192,0
Copol 70:30	9,40	9,83	121,0

Tab. 6: Übersicht über die durch thermische Polymerisation dargestellten Homo- und Copolymere

Von diesen Polymerisaten wurden bisher PLA sowie die Copolymeren 99:1 - 90:10 zu Fasern versponnen.

5.1.6. Herstellung von Folien und Fasern

5.1.6.1. Herstellung der Folien

Zur Herstellung der Folien wurden 5 %-ige Lösungen der Polymeren PLA, Copol 99:1, und 95:5 in DCE hergestellt, bei Copol 90:10 mußte die Konzentration an Polymeren auf 7,5 % erhöht werden. Diese hochviskosen Lösungen wurden dann auf einer fett- und staubfreien, ebenen Glasplatte ausgestrichen. Sobald sich eine homogene Oberfläche ausgebildet hat, wird die Glasplatte in ein Wasserbad von ca. 30 °C gegeben, wobei das Lösungsmittel DCE rasch in das Wasser diffundiert und sich eine klare Folie von der Glasplatte abhebt. Um das Lösungsmittel weitgehend zu entfernen, wurde das Wasser im Fällbad mehrmals ausgetauscht. Die noch feuchten Folien wurden sodann, um ein Schrumpfen zu vermeiden, in eine Maske aus Messing eingespannt (Abb. 42) und

an der Luft trocknen gelassen. Auf diese Weise wurden reißfeste, klare Folien erhalten, deren durchschnittliche Dicke ca. 0,025 mm betrug.

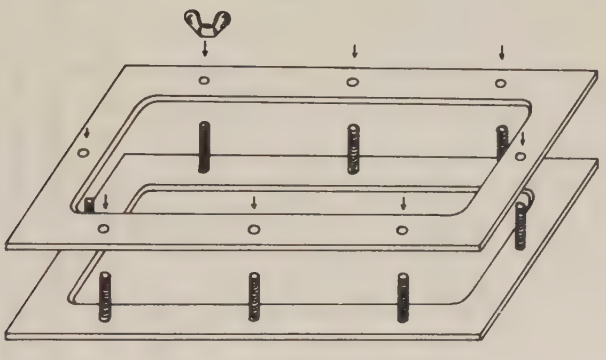


Abb. 42: Maske zur Trocknung der Folien (64)

5.1.6.2. Herstellung der Fasern (45)

Aufgrund der Tatsache, daß Poly- α -aminosäuren keine Thermoplaste sind, können Fasern aus ihnen nur durch ein Naßspinnverfahren gewonnen werden. Die Herstellung der Poly- α -aminosäurefasern erfolgt mit der in Abb. 43 schematisch dargestellten Spinnanlage (60), die in fünf Teile mit folgenden Funktionen gegliedert werden kann: Regelung des Spinndrucks, Spinnteil, mit Fällbad, Verstrecken und Waschen, Trocknen und Aufspulen. Aus einer Bombe mit Druckminderventil wird der zum Spinnen notwendige Stickstoff entnommen, wobei dessen Druck über ein Nadelventil, Druckflußmesser (0 - 1,9 l/h, Fa. Rota), 10 l - Puffergefäß und Manometer (0 - 1,6 bar, Fa. Haenni) während des Spinnprozesses konstant gehalten wird. Der Stickstoff wird nun in einen beheizbaren Drucktopf aus Edelstahl geleitet, in dem sich ein Glasgefäß mit der entgasten Spinnlösung befindet.

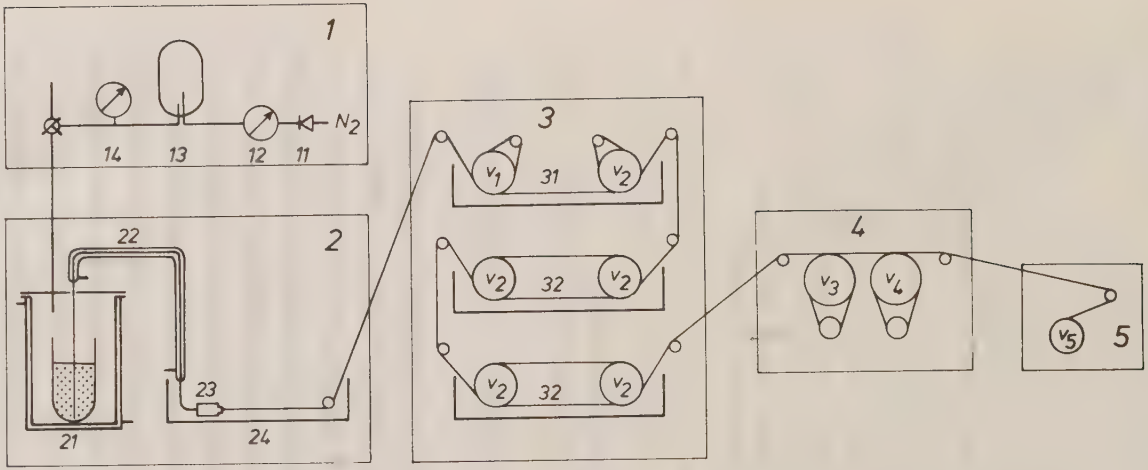


Abb. 43: Schematische Darstellung der verwendeten Spinnanlage (60)

1 Druckregeleinheit: 11 Nadelventil; 12 Durchflußmesser; 13 Puffergefäß; 14 Manometer

2 Spinneinheit: 21 Drucktopf mit Spinnlösungsgefäß; 22 Spinnbogen; 23 Spinnkopf; 24 Fällbad

3 Verstreck- und Waschеinheit: 31 Verstreckbad mit Glasgaletten und Umlenkrollen;
32 Waschbäder mit Glasgaletten und Umlenkrollen

4 Trockeneinheit: Edelstahlgaletten und Umlenkrollen

5 Aufspuleinheit: "MKS-Kopf"

Die Konzentrationen der jeweiligen Spinnlösungen sind unter den Spinnbedingungen (s.u.) aufgeführt. Durch den gewählten Stickstoffdruck wird nun die Polymerlösung durch eine temperierbare Glaskapillare ("Spinnbogen) in den angeschraubten "Spinnkopf" (s. Abb. 44) gedrückt, der aus einer Überwurfmutter aus Edelstahl besteht und im Inneren als wesentliche Bestandteile eine Frittenplatte D2 enthält, um mechanische Verunreinigungen zurückzuhalten sowie eine Düse aus einer Pt-Au-Legierung (50 Löcher mit einem Durchmesser von 0,09 mm, Fa. Haereus). Desweiteren enthält der "Spinnkopf" noch ein Dichtungsstück, ein Verteilungsstück und ein 6-Loch-Distanzstück, in das die D2-Fritte eingelegt wird.

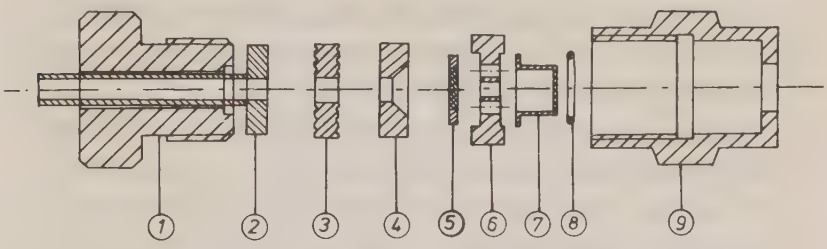


Abb. 44: Maßstabsgetreue Darstellung des Spinnkopfs (60)

1 zweiteilige Teflonverschraubung
2 Endstück des Spinnbogens (Duranglas)
3 Dichtungsstück (Teflon)
4 Verteilungsstück (Teflon)
5 Frittenplatte D2
6 6-Loch-Zwischenstück (Teflon)
7 Pt-Au-Düse, 50 Löcher mit je 0,09mm Ø
8 O-Ring
9 Überwurfmutter (Edelstahl)

All diese Teile sind aus Teflon gefertigt, so daß die Spinnlösung außer mit den Teflonteilen nur noch mit Glas und der korresionsbeständigen Düse in Berührung kommt. Sobald die Lösung nun den Spinnkopf erreicht hat, wird dieser bis zur vollständigen Bedeckung in ein Fällbad (H_2O) abgesenkt, das aus einer 2 m langen Edelstahlwanne besteht und dessen Flüssigkeit über eine einliegende Kupferschlange temperiert werden kann. Somit ist gewährleistet, daß über Regelung des N_2-Drucks sowie Temperierung des Spinnbogens und Drucktopfes die Austrittsgeschwindigkeit der Polymerlösung den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden kann.

Im Fällbad selbst koaguliert das Polymere zu einem noch recht instabilen, gelartigen Faden, der über besonders leichtgängige Umlenkrollen in den Wasch- und Verstreckbereich geführt wird, eine von der Fa. Blaschke hergestellte und den speziellen Bedürfnissen nach umgebaute Maschine.

In dieser Einheit wird der Faden durch Glasgaletten transportiert, deren Umdrehungsgeschwindigkeit V_1 und V_2 (siehe Abb. 43) und somit auch das Verstreckverhältnis V_2/V_1 über zwei stufenlose Getriebe getrennt eingestellt werden kann. Da die horizontalen Achsenabstände der Galetten jeweils 50 cm betragen und der Faden bis zu viermal über die Galetten durch die drei Waschbäder geführt werden kann, ergibt sich eine Waschstrecke von 8 m. Die Waschbäder selbst sind aus Edelstahl gefertigt und können über einliegende Cu-Heizstäbe und Kontaktthermometer temperiert und pneumatisch abgesenkt bzw. gehoben werden.

Zur Trocknung wird der Faden, der eigentlich aus einem Faserbündel besteht, zu einem Trockenduo (Fa. Blaschke) geführt. Die Trocknung geschieht hier auf zwei Edelstahlgaletten, deren Temperatur und Umdrehungsgeschwindigkeit V_3 und V_4 unabhängig voneinander geregelt werden kann, wobei der Faden etwa 10 Mal

um jede Galette mit Umlenkrolle gelegt wird. Durch Variation von Temperatur und Umdrehungszahl der Galetten ist somit eine gewünschte Nachbehandlung des Fadens gewährleistet. Der fertige Faden wird nun auf einen sogenannten MKS - Kopf (Leihgabe der Fa. Hoechst, Abt. Faserforschung) gewickelt; hierbei regelt die jeweilige Fadenspannung die Aufspulgeschwindigkeit V_5. Aufgrund der erwünschten Fasereigenschaften wurden folgende Spinnbedingungen gewählt:

Spinnversuch 1: 4 %ige Lösung von PLA in DCE

Spinnversuch 2: 4 %ige Lösung von PLA in DCE

Spinnversuch 3: 6 %ige Lösung des Copol 99 : 1 in DCE

Spinnversuch 4: 7 %ige Lösung des Copol 95 : 5 in DCE

Spinnversuch 5-9: 10 %ige Lösung des Copol 90 : 1 in DCE

Alle weiteren, experimentellen Spinnbedingungen sind in Tab. 7, S. 92, zusammengefaßt.

	Spinnversuch									
	1	2	3	4A	4B	5	6	7	8	9
N_2 - Druck bar	0,29	0,66	0,22	0,6	0,6	0,21	0,21	0,22	0,22	0,25
Drucktopf T °C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Spinnbogen T °C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Fällbad T °C	48	62	70	59	70	68	68	68	68	68
Verstreckbad T °C	46	72	60	60	60	60	60	60	60	60
Waschbad 1 T °C	34	72	60	60	60	60	60	60	60	60
Waschbad 2 T °C	34	72	60	60	60	60	60	60	60	60
Trockenduo 1 T °C	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Trockenduo 2 T °C	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
V_1 m/min	6,9	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,1	5,1	6,1	6,7
V_2 m/min	7,2	10,0	10,5	10,0	10,0	10,5	8,5	7,3	7,3	7,1
V_3 m/min	7,5	10,1	10,7	10,1	10,1	10,7	8,6	7,3	7,4	7,4
V_4 m/min	7,5	10,2	10,7	10,1	10,1	10,7	8,7	7,3	7,5	7,5
Fällstrecke m	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Verstreck - strecke m	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Gesamtwasch- strecke m	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1

Tab. 7: Zusammenstellung der experimentellen Spinnbedingungen

5.2. Messungen

5.2.1. Ultrazentrifugation

Die Messungen an den Lösungen von PLA in HFIP wurden mit einer analytischen Ultrazentrifuge, Typ E, der Fa. Beckman durchgeführt. Hierbei sollte versucht werden, mit Hilfe der Schlierenoptik unter Verwendung einer Kel F - Doppelsektorzelle das Molekulargewicht zu zu ermitteln. Die Konzentration des Polymeren in HFIP betrug hierbei 1 %. Es zeigte sich jedoch, daß das Polymere nicht sedimentierte, so daß eine Molekulargewichtsbestimmung mit dieser Methode nicht durchgeführt werden konnte.

5.2.2. Viskosimetrische Messungen

Für die viskosimetrischen Messungen wurde ein automatisches Viskosimeter "Viscomatic" der Fa. Sofica, Le Mesnil St. Dénis verwendet. Dem eigentlichen Viskosimeter sind ein Meß- und Regelteil, eine Mikrobürette (Fa. Metrohm, Herisau) und ein Drucker angeschlossen. Das Viskosimeter wird von einem Glasmantel umschlossen und ist über diesen durch einen externen Thermostaten (Typ K 4 RD, Fa. Lauda) temperierbar. Die jeweilige Temperatur in dem Viskosimetermantel wird mit einem Pt-100-Digitalthermometer (Typ 2805/2841, Fa. Yokagawa, Tokio) auf $\pm$ 0,02 °C bestimmt, die Kapillarlänge des Viskosimeters betrug 100 mm bei einem Durchmesser von 1,0 mm. Das Viskosimeter wurde nach aussen mit einem P_2O_5 - Trockenrohr verschlossen, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Die im Vorratsgefäß des Viskosimeters befindliche Lösung wurde über einen eingebauten Magnetrührer gerührt und für jede Messung automatisch bis zu einer bestimmten Höhe gepumpt. Die Durchflußzeiten der Lösung werden zwischen zwei Lichtschranken gemessen, wobei der Meniskus der absinkenden Lösung des Zeitzählwerk ein- bzw. ausschaltet. Die Durchflußzeiten werden digital auf msec angezeigt und auf einem angeschlossenen Drucker gleichzeitig ausgegeben. Für jeden Meß-

punkt werden mindestens 5 Meßwerte ermittelt.
Durch eine 20 ml Mikrobürette, die über einen Teflonschlauch mit Glasspitze mit dem Vorratsgefäß des Viskosimeters verbunden war, konnte die jeweilige Lösung bzw. das Lösungsmittel auf $\pm$ 0,01 ml genau zugegeben werden. Bei den Messungen wurde zunächst die Durchflußzeit für das reine Lösungsmittel bestimmt und dann eine Lösung mit bekannter Polymerkonzentration zugegeben. Hierbei muß sorgfälltig auf Staubfreiheit der jeweils zugegebenen Medien geachtet werden.
Vor jeder Messung wurde das Viskosimeter mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser und entstaubtem Aceton p.a. gespült und zur Trocknung N_2 hindurchgeblasen.

5.2.3. Röntgen - Analysen

Für die Röntgenanalysen wurden die Poly- α -aminosäurefolien direkt auf einen Träger geklebt, die Fasern wurden möglichst parallel bis zu einer Stärke von ca. 1 mm auf einem Rähmchen aufgewickelt. Die Weitwinkelaufnahmen wurden mit einer Kiessig-Flachfilm-Kamera angefertigt. Hierzu wurde die CuK_α - Strahlung, $\lambda = 1{,}542$ Å, Graphit Monochromator, verwendet, die Belichtungszeit betrug 4-4,5 Stunden bei einem Abstand zwischen Präparat - Film von 4 bzw. 5 cm. Zur genauen Bestimmung der Reflexradien wurden die entwickelten Röntgenfilme mit einem Mikrodensitometer, Typ MK III CS, der Fa. JOYCE, LOEBL und CO,LTD., England, ausgemessen und nach der BRAGGschen Gleichung die Netzebenenabstände d Å berechnet:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \quad \text{mit tg } 2\Theta = \frac{\text{Reflexradius}}{\text{Abstand Präparat-Film}}$$

5.2.4. TMA

Die Messungen wurden mit einem TMA-Gerät der Fa. DU PONT, Modell Nr. 980, ausgeführt. Vermessen wurde bei den Wolluntersuchungen Einzelfasern, bei den Fasern aus Poly-α-aminosäuren ein Faserbündel, das aufgrund der Spinnbedingungen vorlag (vergl. Abschnitt 5.1.6.2). Die Probenlänge wurde auf $\pm$ 0,1 mm bestimmt, die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 °C/min. Untersucht wurden lufttrockene Wollproben sowie Fasern, die mindestens 12 Stunden lang bei Raumtemperatur mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln behandelt wurden. Poly-α-aminosäurefasern wurden, wie nach dem Spinnen erhalten, verwendet. Die TMA-Messungen wurden meistens in Normalatmosphäre, teilweise auch in trockener N_2-Atmosphäre durchgeführt.

5.2.5. DTA

Die DTA-Messungen wurden mit einem Differential Scanning Calorimeter, Typ DSC 1B der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt und durch einen Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Gemessen wurde an lufttrockenen Proben unter N_2-Durchfluß bei einer Aufheizrate von 8 °C/min, die Einwaage betrug ca. 1,5 mg.

5.2.6. Kontraktionsmessungen

Bei den Kontraktionsmessungen wurden jeweils Einzelfasern von Wolle, Kid-Mohair, Roßhaar und Humanhaar bzw. das vorliegende Faserbündel der Poly-α-aminosäurefasern verwendet. Die Probe wurde hierzu zwischenzwei Federringe aus VA-Stahl eingespannt, in ein Glasröhrchen eingebracht, dessen Boden zugeschmolzen wurde und das eine Verjüngung im unteren Teil aufwies, wodurch die Faser von dem oberen, etwas größeren Federring gehalten wurde. Der untere Federring dient dazu, die Faser in einer gestreckten Lage zu halten, und durch Variation seines Gewichtes (10-50 mg) konnte ein Einfluß auf das Kontraktionsverhalten der Faser aus-

geschlossen werden. Da die Glassorte der verwendeten Probenröhrchen einen deutlichen Einfluß auf das Kontraktionsverhalten der Fasern hat, wurden die Messungen in Röhrchen aus Duranglas (=Borosilikatglas) durchgeführt. Für Messungen, die diesen Einfluß beschreiben, wurden Röhrchen aus AR-Glas (= Natron-Kalk-Silikatglas) und Quarzglas verwendet.
Nach Einpipettieren des jeweiligen Lösungsmittels wurde das Röhrchen abgeschmolzen und in senkrechter Stellung in einen Durchsichtthermostaten (Typ D20, Fa. Lauda) gebracht, dessen Silikonölfüllung (Typ Baysilon-Öl PN 200) mit 45 °C pro Stunde linear in dem Temperaturbereich 20 - 170 °C aufgeheizt wurde. Die Heizung wurde über einen Programmgeber P 150/3, Pt-Regler R 20 und eine Universal-Relaisbox R 10 der Fa. Lauda geregelt. Die Temperaturmessungen erfolgten mit einem Digitalthermometer TM 75 der Fa. Mettler mit $\pm$ 0,1 °C Anzeigegenauigkeit. Die Längenänderungen der Fasern wurden mit einem Kathetometer der Fa. Spindler und Hoyer auf 0,02 mm bestimmt, die Einspannlänge der Fasern betrug 3-4 cm. Alle verwendeten Lösungsmittel waren von p.a. Qualität und wurden ohne weitere Aufarbeitung zur Messung eingesetzt.
Die angeführten T_S-Werte entsprechen dem Schnittpunkt der Tangenten von Anfangs- und maximaler Steigung der erhaltenen Kontraktionskurven.

5.2.7. Aminosäureanalysen (84)

Die Aminosäureanalysen wurden mit dem Aminosäureanalysator BC 201 der Fa. Biocal mit automatischem Probenaufgeber BC 500 durchgeführt. Zur Trennung der sauren, neutralen und basischen Aminosäuren wurde das Einsäulenverfahren angewendet. Hierbei war die Säule mit dem Harz Bio Rad A6, Füllhöhe 60 cm, beschickt, die Puffer-Durchflußgeschwindigkeit betrug 100 ml/h und die Ninhydrin-Durchflußgeschwindigkeit 50 ml/h.

Es wurde nach folgendem Programm gearbeitet:

Zeit (min)	Puffer Normalität (pH)	Säulen-Temp. (°C)	
53	0.2 (3.25)	55	Ninhydrin
85	0.2 (4.25)	55	"
160	1.2 (6.45)	55	"
185	0.4 n-NaOH	55	"
190	0.2 (3.25)	55	"
220	0.2 (3.25)	55	---

Tab. 8: Programm für die Aminosäureanalyse

Mir diesem Programm lassen sich die Aminosäuren in folgender Reihenfolge bestimmen: Asp, Thr, Ser, Glu, Ala, Cys, Val, Met, Ile, Leu, Tyr, Phe, His, Lys, Arg.
Die Auswertung der aufgezeichneten Kurve erfolgte in Handauswertung (Höhe x Halbwertsbreite des Peaks) im Vergleich zu einem Test, der jeweils 50n-Mol Aminosäure pro ml enthält.
Um die Hydrolysenproben herzustellen, wurden etwa 10 mg der jeweiligen Probe in ein Reagenzglas eingewogen, mit 5 ml 6n HCl versetzt und in einer Eis - Kochsalz - Mischung abgekühlt. Die Probe wurde sodann gut mit Stickstoff gespült, das Reagenzglas abgeschmolzen und in einem Trockenschrank 12 Stunden bei 105 °C gehalten. Während der Hydrolysezeit sollte die Probe mehrmals aufgeschüttelt werden. Hiernach wird das Hydrolysat im Rotavapor bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand zweimal mit dest. Wasser aufgenommen und wieder eingedampft, um die Salzsäure vollständig zu entfernen. Um in dem Arbeitsbereich des Analysators (5×10^{-8} Mol Aminosäure pro ml) zu bleiben, wird der Rückstand mit der entsprechenden Menge 0,2n Natriumcitratpuffer (pH = 2,2) in ein Meßkölbchen (10-50 ml) überführt. Nach dem Filtrieren

wird jeweils 1 ml dieser Lösung in den Analysator zur Analyse eingegeben.

5.2.8. Bestimmung freier SH-Gruppen in Keratinfasern

Zur Bestimmung freier SH-Gruppen in den Keratinfasern wurde das Verfahren von ELLMAN (80) und DU TOIT (81) angewendet. Etwa 20-30 mg der getrockneten Faserprobe werden in ein verschließbares Reagenzglas eingewogen, mit 1 ml 15 %-iger H_2SO_4 versetzt und 1 Stunde bei 100 °C unter Rühren hydrolysiert. Nach Abkühlung werden zu diesem Kurzzeithydrolysat 10 ml 1m Tris-Puffer (Tris- (hydroxymethyl) -aminomethan) von pH = 7,4, 1ml DTN-Lösung (0,05 %-ige Lösung von 5,5'-Dithiobis-(2-nitrobenzoesäure) in 0,1m Tris-Puffer von pH = 7,4) und 2ml 3m Tris-Lösung gegeben. Dabei entsteht durch Reaktion der SH-Gruppen mit DTN das Anion des 3-Carboxy-4-nitro-thiophenols, das einen gelblichen Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 412 mμ bildet. Da der entstehende Farbstoff lichtempfindlich ist, muß unter Ausschluß von Tages- und Leuchtstoffröhrenlicht gearbeitet werden. Die Extinktion der filtrierten Lösung wurde mit einem ZEISS-Photometer, Typ Elko II, unter Verwendung des Filters S 42 E bestimmt und daraus die Konzentration an freien SH-Gruppen berechnet:

$$\mu\text{-Mole - SH / g} = \frac{\varepsilon \times 14 \times 1000}{13600 \times \text{Einwaage in g}} = \frac{\varepsilon \times 1{,}03}{\text{Einwaage (g)}}$$

14 = Summe der einzelnen Volumenanteile

Hierbei stellt ε die in einer 1 cm-Küvette gemessene Extinktion und der Wert 13600 die molare Extinktion des Farbstoffes für λ = 412 mμ dar. Der Cystein-Gehalt errechnet sich wie folgt:

Gew.-% Cystein = 1 μ Mol Cystein x μ Mole-SH/g x 100 %

= μ Mole-SH/g x 0,0121

5.2.9. Bestimmung des Disulfidgehalts der Keratinfasern

Zur Bestimmung des Cystingehalts der Keratinfasern wurde neben der Aminosäureanalyse auch das von ZAHN und TRAUMANN (76) bzw. GERTHSEN (77) modifizierte Verfahren von FOLIN-SHINOHARA (78,79) angewendet. Das Verfahren beruht darauf, daß durch Reduktion von Phosphor-18-Wolframsäure durch Cystein eine Blaufärbung der Hydrolysatlösung erreicht wird, die dem Cystingehalt der Probe proportional ist. Cystin selbst wird hierzu durch Zugabe von Sulfit in Cystein und Cystein-S-sulfonsäure gespalten. Da in dem vorliegenden Konzentrationsbereich das Lambert-Beersche Gesetz gilt, können die Cystingehalte durch einen Vergleich mit einer Cystin-Standardlösung ermittelt werden.
Zur Analyse werden 200-230 mg bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Keratinfasern in einem 25 ml Meßkolben mit 4 ml 30 %-iger H_2SO_4 versetzt und 8 Stunden bei 105 °C hydrolysiert. Hierbei sollte der nach dem Heißwerden verschlossene Kolben mehrmals geschüttelt werden. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und anschließend filtriert.
Von diesem Hydrolysat wird jeweils 1 ml in zwei 25 ml Meßkolben pipettiert (1 Kolben für Cystin- einer für die Cysteinbestimmung). Nach Zugabe von je 6 ml Acetatpuffer werden die Kolben 15 min in ein Wasserbad von 20 °C gegeben. Gleiches, nur ohne Hydrolysatzugabe, gilt entsprechend für die Cystin-Standardlösung bzw. für den Blindwert. Nach 15 min werden die Kolben, die für die Cystinbestimmung vorgesehen sind, jeweils mit 1 ml Sulfitlösung versetzt (die Kolben für die Cysteinbestimmung und für den Blindwert erhalten keine Sulfitzugabe). Hiernach wird zu jedem

Kolben (nach 10 min Wartezeit) 2 ml Folin-Reagenz gegeben und nach 30 min Reaktionszeit bei 20 °C mit dest. Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Nach jeder Lösungszugabe sollte der Kolbeninhalt hierbei gut geschüttelt werden. Die kolorimetrischen Bestimmungen wurden mit einem ZEISS-Photometer des Typs Elko II unter Verwendung des Filters S 72 durchgeführt.
Die Cystin- und Cysteingehalte der Proben berechnen sich wie folgt:

$$\% \text{ Cystein} = \frac{E^{10}_{CySH} \times 25 \times 100}{E^{10}_{Eich} \times W}$$

$$\% \text{ Cystin} = \frac{E^{10}_{(Cys)_2} \times 25 \times 100}{E^{10}_{Eich} \times W}$$

W = Einwaage an Keratinfaser in mg

25 = Einwaage Cystin für Standard (= 250 mg Cystin in 250 ml Meßkolben, mit 1 %-iger H_2SO_4 gelöst und aufgefüllt)

E^{10}_{Eich} = Extinktion des Cystinstandards (10 mm Schichtdicke)

E^{10}_{CySH} = Extinktion der Lösung ohne Sulfit (10 mm Schichtdicke)

$E^{10}_{(Cys)_2} = E^{10}_{\text{mit Sulfit}} - 2 \times E^{10}_{CySH}$

$E^{10}_{\text{mit Sulfit}}$ = Extinktion der Lösung mit Sulfit (10 mm Schichtdicke)

6. Literaturverzeichnis

1. W.T. ASTBURY und A. STREET,
   Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 230, 75 (1931)

2. W.T. ASTBURY und H.J. WOODS,
   Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 232, 333 (1933)

3. W.T. ASTBURY und A.W. SISSON,
   Proc. Roy. Soc. London, A 150, 533 (1935)

4. W.T. ASTBURY und F.O. BELL,
   Nature 147, 696 (1941)

5. W.T. ASTBURY
   J. Chem. Soc. 337 (1942)

6. W.T. ASTBURY
   Adv. in Enzymology 3, 63 (1943)

7. W.T. ASTBURY
   Proc. Roy. Soc. B 134, 303 (1947)

8. L. PAULING, R.S. COREY und H.R. BRANSON,
   Proc. Nat. Acad. Sci. US 37, 205 (1951)

9. L. PAULING und R.B. COREY,
   Nature 151, 59 (1953)

10. C.H. BAMFORD, A. ELLIOTT und W.E. HANBY,
    "Synthetic Polypeptides", Acad. Press, New York 1956

11. E. SCHIEKE
    Textilveredlung 3, 4 (1968)

12. B.K. FILSHIE und G.E. ROGERS,
    J. Mol. Biol. 3, 784 (1961)

13. R.D.B. FRASER, T.P. Mac RAE und G.E. ROGERS,
    "Keratins", Verlag C.C. Thomas, Springfield, USA, 1972

14. H. ZAHN,
Melliand Textilber. 21, 505 (1940)

15. H. ZAHN,
Melliand Textilber. 22, 305 (1941)

16. H. ZAHN,
Melliand Textilber. 23, 157 (1942)

17. H. ZAHN,
Melliand Textilber. 24, 157 (1943)

18. J.L. FARRANT, A.C.L. REES und E.H. MERCER,
Nature 159, 535 (1947)

19. G.E. ROGERS,
Ann. N.Y. Acad. Sci. 83, 378 (1959)

20. M. HORIO und T. KONDO,
Text. Res. J. 23, 373 (1953)

21. E.H. MERCER,
Text. Res. J. 23, 387 (1953)

22. R.W. BURLEY,
Nature 174, 1019 (1954)

23. R.W. BURLEY,
Text. Res. J. 26, 332 (1956)

24. H. ZAHN,
Naturwissenschaften 31, 137 (1943)

25. E. ELÖD und H. ZAHN,
Kolloid. Z. 108, 94 (1944)

26. P. ALEXANDER,
Melliand Textilber. 31, 550 (1950

27. P. ALEXANDER,
Ann. N.Y. Acad. Sci. 53, 653 (1951)

28. A.P. HALY und M. FEUGHELMAN,
Text. Res. J. 27, 919 (1967)

29. A.P. HALY und J.W. SNAITH,
Biochem. Biophys. Acta 44, 180 (1960)

30. W.G. CREWTHER und L.M. DOWLING,
Nature 178, 544 (1956)

31. W.G. CREWTHER und L.M. DOWLING,
Text. Res. J. 29, 541 (1959)

32. W. HARRISON,
Chem u. Ind. (London) 15, 731 (1937)

33. H. ZAHN,
Z. Naturforschg. 2B, 286 (1947)

34. G. EBERT,
Habilitationsschrift, Marburg 1968

35. J. WENDORFF,
Dissertation 1968

36. G. EBERT und J. WENDORFF,
Ber. d. Bunsen-Ges. f. phys. Chem. 74, Heft 8/9, 865 (1970)

37. G. EBERT, Ch. EBERT und J. WENDORFF,
Koll. Z. 237, Heft 1, 229 (1970)

38. G. EBERT und W. STEIN,
Angew. Makromol. Chem. 7, 57 (1969)

39. T. KOMAI und J. NOGUCHI,
J. Biol. Chem. 70, 467 (1971)

40. H. LEUCHS,
Ber. 39, 857 (1906)

41. F. FUCHS,
Ber. 55, 2943 (1922)

42. M. SELA und E. KATCHALSKI,
J. Am. Chem. Soc. 76, 129 (1956)

43. M. SELA und E. KATCHALSKI,
J. Am. Chem. Soc. 79, 2153 (1957)

44. M. SZWARC,
Adv. Polym. Sci. 4, 1 (1965)

45. J. NOGUCHI, S. TOKURA und N. NISHI,
Angew. Makromol. Chem. 22, 107 (1972)

46. F. WESSELY,
Z. Physiol. Chem. 146, 72 (1925)

47. S.G. WALEY und J. WATSON,
Proc. Roy. Soc. A 199, 499 (1949)

48. S.L. BAILEY,
J. Chem. Soc. 3461 (1950)

49. D.G.H. BALLARD und C.H. BAMFORD,
Proc. Roy. Soc. A 223, 495 (1954)

50. K. HEYNS, H. SCHULTZE und R. BROCKMANN,
Ann. 611, 33 (1952)

51. K. HEYNS und H. SCHULTZE,
Ann. 611, 41 (1958)

52. C.H. BAMFORD und H. BLOCK,
"Poly Amino Acids, Polypeptides and Proteins", Herausg. M.A. Stahmann, Wisconsin University Press, Madison, Wis, S. 65 (1962)

53. H. SELA und A. BERGER,
J. Am. Chem. Soc. 77, 1893 (1955)

54. C.H. BAMFORD, W.E. HANBY und F. HAPPEY,
Proc. Roy. Soc.-London, A 206, 407 (1958)

55. M. FRANKEL und E. KATCHALSKI,
J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943)

56. C. FAURHOLT,
J. Chem. Phys. 22, 1 (1925)

57. S. MOORE und W.H. STEIN,
J. Biol. Chem. 192, 663 (1951)

58. F. TURBA,
"Chromatographische Methoden in der Protein-Chemie", Springer-Verlag, Berlin 1954

59. H.R. CHRISTEN,
"Grundlagen der organ. Chemie", 268 (1970) 1. Auflage, Verlag Sauerländer, Disterweg, Salle, Frankfurt 1970

60. W. WERNER,
Dissertation, Marburg 1976

61. AUTORENKOLLEKTIV,
"Faserstofflehre", 4. Aufl. S.87ff, S.141ff, Leipzig 1974

62. E.R. BLOUT,
in "Poly-Amino-Acids, Polypeptides and Proteins", Herausg. M.A. Stahmann, Univ. Wisconsin Press, Madison, Wis. S.275 (1962)

63. G. EBERT, Ch. EBERT, V. KRÖKER und W. WERNER,
Angew. Makromol. Chem. 40/41, 493 (1974)

64. R. ZANDER,
Diplomarbeit, Marburg 1974

65. A. ELLIOTT, E.M. BRADBURY, A.R. DOWNIE und W.E. HANBY,
in "Poly Amino Acids, Polypeptides and Proteins", Herausg. M.A. Strahmann, Univ. Wisconsin Press, Madison, Wis. S.255 (1962)

66. J. NOGUCHI,
Progr. Polym. Sci. Japan, 5, 65 (1973)

67. A. ELLIOTT,
in "Poly-α-amino Acids", Hrsg. G.D. Fasman, New York,
S. 48ff (1967)

68. A. ELLIOTT und B.R. MALCOLM,
Trans. Faraday Soc. 52, 528 (1956)

69. L. BROWN und J.F. TROTTER,
Trans. Faraday Soc. 52, 537 (1956)

70. H. FASOLD,
"Struktur der Proteine", S. 74, Weinheim (1972)

71. L. MANDELKERN, J.C. HALPIN, A.F. DIORIO und A.S. POSNER,
J. Am. Chem. Soc. 84, 1383 (1962)

72. E.E. SCHRIER, R.T. INGWALL und H.A. SCHERAGA,
J. Phys. Chem. 69, 298 (1965)

73. H. ZAHN und Mitarb.
Kolloid-Zeitschrift 197, 14 (1964)

74. J. SCHNELL und H. ZAHN,
Makromol. Chem. 84, 192 (1965)

75. J.R. PARRISH, Jr. und E.R. BLOUT,
Biopolymers, 11, 1001 (1972)

76. H. ZAHN und K. TRAUMANN,
Melliand Textilber. 35, 1069 (1954)

77. T. GERTHSEN,
Rapp. Nr. 12, Techn. Komitee der Internat. Wollvereinigung,
Oslo, (1962)

78. O. FOLIN und J.M. LOONEY,
J. Biol. Chem. 51, 421 (1922)

79. K. SHINOHARA,
J. Biol. Chem. 112, 671,685 (1936)

80. G.L. ELLMAN,
Arch. Biochem. Biophys. 82, 70 (1959)

81. E.H. DU TOIT, N.J.J. van RENSBURG und O.A. SWANEPOEL,
J. South Afr. Chem. Inst. 18, 52 (1965)

82. R.C. WEAST,
"Handbook of Chemistry and Physics", 55. Ausgabe, Verlag CRC-Press, Cleveland, Ohio, 1974

83. AUTORENKOLLEKTIV,
"Organikum", 11. Aufl., S. 699ff, Berlin 1972

84. Ch. EBERT,
Dissertation, Marburg 1971

Danksagung

Ich danke dem Forschungskuratorium Gesamttextil für die finanzielle Förderung dieses Forschungsvorhabens (AIF Nr. 3638), die aus Mitteln des Bundeswirtschaftsministeriums über einen Zuschuß der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) erfolgte.

Mein weiterer Dank gilt dem Internationalen Wollsekretariat London, Ilkley und Düsseldorf für seine Unterstützung zu dieser Arbeit.

Ebenso danke ich dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für seine finanzielle Hilfe.

Den Mitarbeitern des Deutschen Wollforschungsinstituts, insbesondere Herrn Prof.Dr.-Ing. H. Zahn, danke ich an dieser Stelle für viele anregende Diskussionen.

Herrn Dr. W. Werner und Herrn Dipl.-Chem. H.-G. Stahl danke ich vielmals für die gute Zusammenarbeit bei den Spinnversuchen.

Frau I. Hass danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen und Fotografien, Frau M. Gläser und Herrn O. Hedderich für die Röntgenaufnahmen und Frau M. Dalir für die Durchführung der Aminosäureanalysen.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Polymere für gute Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Roland Paul ZANDER
geboren am 13.6.1947 in Gießen

1953 - 1957	Grundschule in Gießen
1957 - 1966	Gymnasium Herderschule in Gießen
Februar 1966	Reifeprüfung
SS 1966 - SS 1969	Chemiestudium an der Justus Liebig - Universität in Gießen
WS 1969/70 - SS 1971	Chemiestudium an der Universität in Dortmund
April 1970	Diplom-Chemiker-Vorprüfung an der Universität in Dortmund
WS 1971/72 - SS 1973	Chemiestudium an der Philipps-Universität in Marburg
Mai 1973	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung an der Philipps-Universität in Marburg
1973 - 1974	Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr. G. Ebert, Fachbereich 14, Polymere, der Philipps-Universität Marburg, mit dem Thema: "Darstellung und Untersuchung von cystin- und cysteinhaltigem Poly-L-alanin".
November 1974	Beginn der Arbeit für die vorliegende Dissertation